

**Beiträge zur Chemie
komplexstabilisierter Phosphane**

Volker Thorn

—

1980
—



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551902_0031

Beiträge
zur Chemie komplexstabilisierter Phosphane

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereiches Chemie und Pharmazie
der
Ludwigs-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Volker Thorn
aus Forchheim/Ofr

1980

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 22.7.1980



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1977 bis April 1980 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof.Dr.Heinrich Nöth
durchgeführt.

Ihm danke ich für seine Unterstützung, Anregungen und Kritik, sowie sein Interesse an meiner Arbeit.

Ich danke allen Mitarbeitern unseres Arbeitskreises, Herrn Prof.Dr.W.Beck und seinem Arbeitskreis, Herrn Prof.Dr.A. Schmidpeter und Herrn Dr.W.Zeiß dafür, daß sie mit ihrem Wissen, durch freundlichen Rat und Diskussion zur Anfertigung dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei allen Angestellten unseres Instituts, die durch ihre Arbeit mitgeholfen haben, Probleme chemischer und technischer Natur zu lösen, bedanke ich mich.

Herzlich bedanken will ich mich auch bei folgenden Damen und Herren, die mir durch ihre Mitarbeit im Labor halfen, Probleme wissenschaftlicher und präparativer Art zu bewältigen: Frl.H.Reith (Zulassungsarbeit), sowie den im Rahmen ihrer Fortgeschrittenen-Praktika tätigen Herrn W.Hofmann, W.Klump und J.Meier.

Wie gelehrt wäre nicht
mancher, wenn er alles
das wüßte, was in seinen
eigenen Büchern steht.

A.Schopenhauer

Für Nega und meine Eltern

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
A <u>EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG</u>	1
B <u>ERGEBNISSE</u>	3
B 1 <u>Aminophosphankomplexe</u>	3
B 1.1 <u>Allgemeines</u>	3
B 1.2 Darstellung.....	5
B 1.3 Spektroskopische Untersuchungen.....	6
B 1.3.1 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen...	6
B 1.3.2 IR-spektroskopische Untersuchungen.....	8
B 1.3.3 Massenspektroskopische Untersuchungen.....	13
B 2 <u>Phosphazane mit Adamantanstruktur</u>	15
B 2.1 Allgemeines.....	15
B 2.2 Darstellung.....	17
B 2.3 Spektroskopische Untersuchungen.....	23
B 2.3.1 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen...	23
B 2.3.2 IR-spektroskopische Untersuchungen.....	24
B 2.3.3 Massenspektroskopische Untersuchungen.....	29
B 3 <u>Ein Cyclotriphosphazankomplex</u>	30
B 3.1 Allgemeines.....	30
B 3.2 Spektroskopische Untersuchungen.....	32
B 3.2.1 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen...	32
B 3.2.2 IR-spektroskopische Untersuchungen.....	34
B 3.2.3 Massenspektroskopische Untersuchungen.....	36
B 3.3 Versuche zur Thermolyse.....	36
B 4 <u>Hydrazinophosphankomplexe</u>	37
B 4.1 Allgemeines.....	37
B 4.2 Darstellung.....	38
B 4.3 Spektroskopische Untersuchungen.....	39
B 4.3.1 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen...	39
B 4.3.2 IR-spektroskopische Untersuchungen.....	40
B 4.3.3 Massenspektroskopische Untersuchungen.....	40
B 5 <u>Hydroxyphosphankomplexe</u>	43
B 5.1 Allgemeines.....	43

B 5.2	Darstellung.....	44
B 5.3	Spektroskopische Untersuchungen.....	45
B 5.3.1	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen...	45
B 5.3.2	IR-spektroskopische Untersuchungen.....	47
C	<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	50
C 1	<u>Versuchsbedingungen und Meßgeräte</u>	50
C 2	<u>Ausgangsverbindungen</u>	51
C 3	<u>Neue Verbindungen</u>	52
D	<u>ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE</u>	65
E	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	67
F	<u>LEBENS LAUF</u>	72

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

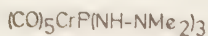
R	org. Rest
LM	Lösungsmittel
Me	-CH ₃
Et	-C ₂ H ₅
iPr	-CH(CH ₃) ₂
nBu	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
Ph	-C ₆ H ₅
THF	Tetrahydrofuran
DMF	Dimethylformamid
Sdp.	Siedepunkt
Schmp.	Schmelzpunkt
Zers.Pkt.	Zersetzungspunkt
δ	chemische Verschiebung ppm bei ¹ H-NMR rel. TMS intern bei ³¹ P-NMR rel. 85%iger H ₃ PO ₄ extern positives Vorzeichen: zu tieferem Feld
(d)	Dublett
(t)	Triplett
h	Stunden
d	Tage
... a)	Verweis auf eine Fußnote
... (38)	Verweis auf eine Literaturstelle
<u>2a</u>	Nummer einer Verbindung

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

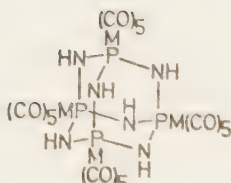
(Die Kleinbuchstaben a, b, c hinter einer Nummer bezeichnen die Metalle Cr, Mo, W).



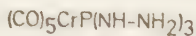
1



5



2



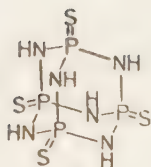
6



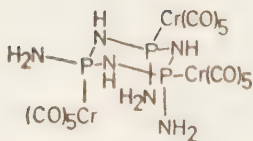
7



8



3



4

A 1 EINLEITUNG

Sauerstoffsäuren des trikoordinierten Phosphors stehen in einem Tautomerengleichgewicht mit der entsprechenden tetrakoordinierten Form. Dieses liegt - von einer Ausnahme abgesehen - ganz auf der rechten Seite (s. Gl. 1).

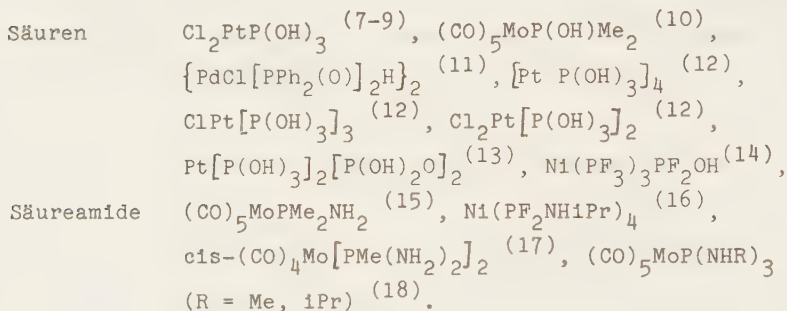
Gl. 1



Die berechneten Gleichgewichtskonstanten für diese Reaktion liegen zwischen 10^{12} bei $\text{P}(\text{OH})_3^{(1)}$ und 10^4 bei $(\text{nBu})_2\text{POH}^{(2)}$. Die oben erwähnte Ausnahme stellt die Bis(trifluormethyl)phosphinigsäure, $(\text{CF}_3)_2\text{POH}$, dar, bei der das Gleichgewicht ganz auf der linken Seite liegt, da der elektronenziehende Effekt der CF_3 -Gruppen so stark ist, daß das freie Elektronenpaar am Phosphor nicht mehr für eine Umlagerung unter Kationwanderung zur Verfügung steht⁽³⁾. Selbst das bei -45°C isolierbare Bis(trifluormethyl)phosphanoxid, $(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, lagert bei Raumtemperatur in die trikoordinierte Form um⁽⁴⁾.

Unsubstituierte oder monosubstituierte Amide der phosphorigen Säure konnten bisher - bis auf drei Verbindungen - in monomerer Form nicht isoliert werden, da sie unter Kondensation vernetzen. Die Ausnahmen bilden folgende drei Moleküle: $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH})_3\text{P}^{(5)}$, $(\text{PhNH})_3\text{P}^{(6)}$ und $(^1\text{BuNH})_3\text{P}^{(51)}$.

Als Liganden lassen sich jedoch unbeständige Verbindungen an Übergangsmetallen stabilisieren. So konnten - um einige Beispiele instabiler Phosphane zu nennen - folgende Komplexe dargestellt werden:



A 2 AUFGABENSTELLUNG

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, instabile oder bislang unbekannte Phosphane durch Komplexbildung zu stabilisieren und sie so einer Untersuchung zugänglich zu machen.

Zur Synthese komplexstabilisierter Verbindungen bieten sich prinzipiell zwei Möglichkeiten an:

- das unbeständige Molekül wird erzeugt und vor seiner Zersetzung oder Polymerisation als Metallkomplex abgefangen.
- Die gesuchte Verbindung wird durch Ligandenreaktion am Metall dargestellt.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Weg b) gewählt.

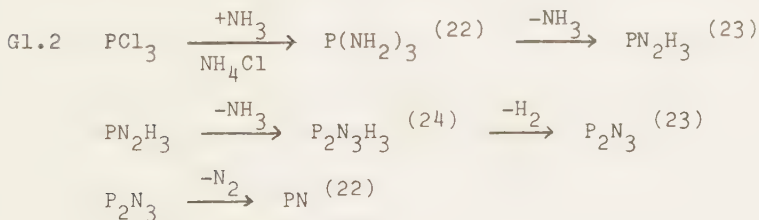
B ERGEBNISSE

B 1 Aminophosphankomplexe

B 1.1 Allgemeines

Die Ammonolyse von Phosphortrichlorid wird schon seit langer Zeit untersucht. Einige der ersten Arbeiten stammen von H.Rose⁽¹⁹⁾, J.Liebig und F.Wöhler⁽²⁰⁾. Umfassendere Versuche unternahmen rund 100 Jahre später H.B.V.Moureu und G.Wétroff⁽²¹⁾.

Die Reaktion von PCl_3 und NH_3 führt - je nach Bedingungen - zu verschiedenen Produkten (s.Gl.2).



Es ist zwar nicht unwahrscheinlich, daß $\text{P}(\text{NH}_2)_3$ als erstes Reaktionsprodukt entsteht, bisher wurde es jedoch nicht isoliert⁽²²⁾. Lediglich sein BH_3 -Addukt konnte dargestellt und dessen Röntgenstruktur bestimmt werden^(25,26).

Bei den weiteren Produkten handelt es sich um polymere Substanzen, deren Struktur IR-spektroskopisch bestimmt ist^(27, 28).

Monomeres und trimeres Phosphor(III)-nitrid, sowie einige Metallkomplexe dieses Liganden wurden in einer Argonmatrix isoliert und zwischen 10 K und 30 K untersucht⁽²⁹⁻³¹⁾.

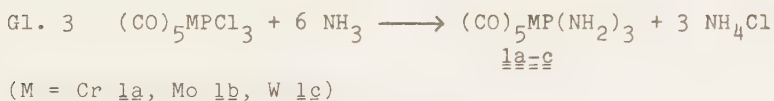
F.Seel⁽³²⁾ beschreibt eine Verbindung mit der ungefähren Zusammensetzung Ni(PN)_4 , bei der es sich unserer Meinung nach jedoch nicht um diskrete Moleküle, sondern um ein Polymerengemisch handelt.

Die Aminolyse von Phosphortrichlorid mit sekundären Aminen ergibt Trisaminophosphane, $\text{P(NR}_2)_3$. Führt man die Reaktion mit primären Aminen durch, kondensieren die - wahrscheinlich zuerst gebildeten - Trisaminophosphane in den meisten Fällen zu 1,3-Diaza-2,4-diphospha-cyclobutanen $[\text{P(NHR)NR}]_2$. Methylamin reagiert mit Phosphortrichlorid zu $\text{P}_4(\text{NMe})_6$, das Adamantanstruktur besitzt⁽³³⁾. Die Umsetzung von Allylamin mit Phosphortrichlorid in Gegenwart von Triäthylamin führt zu dem Trisaminophosphan $\text{P(NH-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_3$ ⁽⁵⁾. Die Reaktion von Phosphortrichlorid mit Isobutylamin ergibt $\text{P(NH-}^1\text{Bu)}_3$ ⁽⁵¹⁾. Diese und das durch Umaminierung von $\text{P(NEt}_2)_3$ mit PhNH_2 erhaltene P(NHPh)_3 sind die drei einzigen, bisher isolierten Phosphorigsäuretrisamide mit NH-Funktion.

B 1.2 Darstellung

Da es möglich ist, unbeständige Moleküle an Übergangsmetallkomplexen zu stabilisieren, wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht, ob man durch Reaktion von Phosphortrichloridkomplexen mit Ammoniak zu dem unsubstituierten, komplexstabilisierten Trisaminophosphan gelangt, oder ob, wie im Fall der entsprechenden Reaktion des $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, Polymerisation eintritt⁽³²⁾.

Die Ammonolyse der Phosphortrichloridkomplexe der VIB-Metalle, $(\text{CO})_5\text{MPCl}_3$, ergibt die entsprechenden Trisaminophosphankomplexe (s.Gl.3)



Die Reaktion kann sowohl in Lösung (THF, 0°C), als auch bei tiefer Temperatur (-78°C) in flüssigem Ammoniak als Reaktionsmedium durchgeführt werden. Letzteres ist günstiger, da hier das entstehende Ammoniumchlorid kristallin anfällt und leichter abgetrennt werden kann.

Die Trisaminophosphankomplexe sind gelbe, mikrokristalline Substanzen, schlecht löslich in Pentan, Hexan, Benzol, jedoch gut löslich in THF, DMF und Dioxan. Sie lassen sich nicht sublimieren, zeigen einen scharfen Schmelzpunkt, wobei die Schmelzen unter Gasentwicklung wieder erstarren. Die Zu-

sammensetzung der Verbindungen ergibt sich eindeutig aus analytischen und spektroskopischen Daten.

B 1.3 Spektroskopische Untersuchungen

B 1.3.1 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Als Lösungsmittel wurde d^8 -THF verwendet.

Tab.1 Die chemische Verschiebung der Protonen- und Phosphorresonanzen der Verbindungen 1a-c

Nr.	Verbindung	δ^1H	$\delta^{31}P$
<u>1a</u>	$(CO)_5CrP(NH_2)_3$	3.13	117.9
<u>1b</u>	$(CO)_5MoP(NH_2)_3$	3.10	97
<u>1c</u>	$(CO)_5WP(NH_2)_3$	3.15	72

Die Protonensignale sind breit und wenig aussagekräftig. Sie liegen in einem für N-H-Protonen üblichen⁽³⁴⁾ Bereich. Eine P-N-H-Kopplung wird nicht beobachtet.

Daß die Phosphorresonanz bei Übergangsmetall-Phosphankomplexen innerhalb einer Gruppe mit zunehmender Metallatommasse hochfeld wandert, wird mit dem Anisotropieeffekt erklärt⁽³⁵⁾. Für die Unterschiede der chemischen Verschiebung bei $(CO)_5MPR_3$ zwischen M = Cr, Mo, W werden je ungefähr 18 ppm angegeben⁽³⁵⁾. Sie betragen bei 1a-c 21 ppm und 25 ppm, liegen also in der gleichen Größenordnung. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der Komplexe $(CO)_5MP(NR_2)_3$ (R

= Me, H), sowie der entsprechenden Phosphanoxide und -sulfide, sieht man, daß sich der Ersatz der Methylgruppen durch Wasserstoff bei den Komplexen wesentlich stärker bemerkbar macht (s.Tab. 2).

Tab. 2 Chemische Verschiebung der Phosphorresonanz in methylierten und unsubstituierten Trisaminophosphankomplexen, -sulfiden und -oxiden $AP(NR_2)_3$, sowie die Differenzen $\Delta = \delta (R = Me) - \delta (R = H)$

R =	A = $Cr(CO)_5$	Mo $(CO)_5$	W $(CO)_5$	S=	O=
Me	161 ^{a)}	146 ⁽³⁶⁾	128 ^{a)}	82 ⁽³⁷⁾	23 ⁽³⁷⁾
H	118	97	72	60 ⁽³⁷⁾	22 ⁽³⁷⁾
$\Delta =$	43	49	56	22	1

a) Da die Werte der beiden Komplexe in der Literatur nicht angegeben sind, wurden die Verbindungen gemäß $(CO)_5MTHF + P(NMe_2)_3 \longrightarrow (CO)_5MP(NMe_2)_3$ dargestellt, ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen, jedoch nicht isoliert.

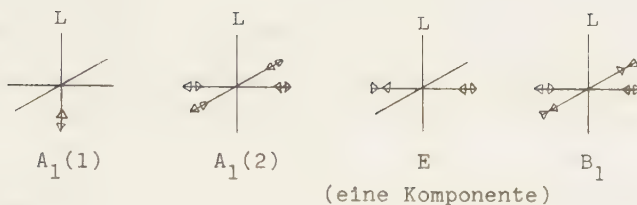
Daß solche Differenzen innerhalb einer Gruppe von den leichteren zu den schwereren Elementen zunehmen, wird zuweilen beobachtet, oft ist jedoch auch der Unterschied der chemischen Verschiebungen zwischen den Komplexen des Chroms und Molybdäns größer als zwischen denen des Molybdäns und des Wolframs⁽³⁸⁾.

B 1.3.2 IR-spektroskopische Untersuchungen^{a)}

Der Metallpentacarbonylrest besitzt C_{4v} -Symmetrie, falls der Ligand keinen Einfluß auf dessen Struktur hat. Dies läßt drei IR-aktive Carbonylstreckschwingungen erwarten. Davon besitzen zwei Banden die Rasse A_1 und eine die Rasse E. Üblicherweise⁽³⁹⁾ bezeichnet man die Schwingung der zum Liganden trans-ständigen CO-Gruppe als $A_1(1)$ -Schwingung. Sie ist von geringerer Intensität als die bei höheren Wellenzahlen erscheinende $A_1(2)$ -Bande, die durch die Streckschwingungen der äquatorialen CO-Gruppen hervorgerufen wird. Die Lage der intensivsten Bande, der Rasse E (mit der größten Dipolmomentsänderung), ist nicht genau vorauszusagen. Sie liegt entweder zwischen $A_1(2)$ und $A_1(1)$ oder bei niedrigeren Wellenzahlen als diese beiden. Es sind auch Fälle bekannt, in denen die E-Bande die $A_1(1)$ verdeckt⁽⁴⁰⁾. Des weiteren beobachtet man manchmal noch eine vierte Bande geringerer Intensität der Rasse B_1 , die zwar IR-inaktiv ist, jedoch bei Symmetrieeerniedrigung durch den Liganden sichtbar wird (s. Abb. 1). Diese Betrachtungsweise der Symmetrieeerniedrigung ist zwar nicht ganz korrekt (man müßte die neue Symmetrie bestimmen), aber gebräuchlich. Zusätzlich zu den genannten vier Banden sieht man häufig noch eine, wenig intensive, die um $40-50\text{ cm}^{-1}$ unter der E-Bande liegt und die der E-Schwingung der $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ -Gruppe zuzuschreiben ist⁽⁴¹⁾.

a) Die IR-Spektren von la-lc sind auf Seite 12 abgebildet.

Abb. 1



Einfluß der Substituenten des Phosphors auf die trans-ständige CO-Gruppe bei $(\text{CO})_5\text{MPA}_3$ -Komplexen

Als Transeffekt bei den CO-Streckschwingungen in $(\text{CO})_5\text{ML}$ -Komplexen bezeichnet man die Abhängigkeit der Lage der $A_1(1)$ -Schwingung von dem Liganden L.

Es ist zu beobachten, daß die Frequenz dieser Schwingung ansteigt, wenn in Komplexen $(\text{CO})_5\text{MPY}_3$ ($Y = \text{irgendein Substituent}$) die Elektronegativität von Y zunimmt⁽⁴²⁾. Verschiedene Effekte kann man dafür verantwortlich machen:

a) Je elektronegativer der Phosphanligand ist, desto mehr Elektronendichte zieht er aus dem antibindenden π^* -Orbital der transständigen CO-Gruppe ab, was zur Folge hat, daß die C-O-Bindung stärker wird⁽⁴³⁾.

b) Je elektronegativer Y ist, desto schwächer wird die σ -Basizität des Phosphors. Dadurch erhöht sich die Acidität des Metalls. Dies bedingt eine Schwächung der Rückbindung

zur CO-Gruppe⁽⁴⁴⁾.

c) D.J.Darensbourg kommt zu dem Schluß, daß für den Anstieg der CO-Frequenz vor allem eine Stärkung der M-C- σ -Bindung durch die erhöhte Acidität des Metalls verantwortlich ist⁽⁴⁵⁾.

Eine gute Übereinstimmung mit dem Konzept des Transeffektes zeigt die Gegenüberstellung der CO-Streckschwingungen von $\underline{\underline{la-c}}$ mit denen der entsprechenden methylsubstituierten Tris-aminophosphankomplexe⁽⁴⁶⁾ (s.Tab. 3):

Tab. 3^{a)} Die CO-Streckschwingungen der Komplexe

$(CO)_5MP(NR_2)_3$ (M = Cr, Mo, W; R = H, Me)

	$A_1(2)$	$A_1(1)$	E	^{13}CO E
$(CO)_5CrP(NH_2)_3$	2064	1955	1938	1910
$(CO)_5CrP(NMe_2)_3$	2064	1945	1934	-
$(CO)_5MoP(NH_2)_3$	2073	1958	1946	1917
$(CO)_5MoP(NMe_2)_3$	2073	1949	1942	-
$(CO)_5WP(NH_2)_3$	2071	1951	1937	1908
$(CO)_5WP(NMe_2)_3$	2074	1940	1932	-

a) Alle Banden wurden in Cyclohexan gemessen.

Die größten Differenzen treten jeweils bei der $A_1(1)$ -Schwingung auf. Die NH_2 -Gruppe ist elektronegativer als der NMe_2 -Substituent.

Die weiteren Banden der IR-Spektren von $\underline{1a-c}$

Das Vorliegen zweier Banden im N-H-Streckschwingungs- sowie einer im NH_2 -Deformationsschwingungsbereich ist für die NH_2 -Gruppierung zu erwarten. Die Zuordnung des größten Teils der restlichen Banden gelingt ohne Schwierigkeit durch Vergleich mit ausführlich interpretierten IR-Spektren ähnlicher Verbindungen^(27, 41, 47-50) (s.Tab. 4):

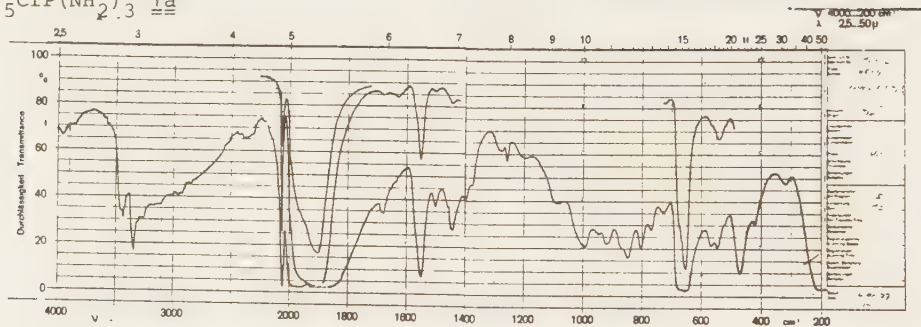
Tab. 4^{a)} Die restlichen IR-Banden der Komplexe $(\text{CO})_5\text{MP}(\text{NH}_2)_3$
(M = Cr, Mo, W)

Zuordnung	<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>1c</u>
δ M-C-O	665	603	597
	653	574	569
ν M-C	470	444	415
	420	400	384
	-	373	-
ν M-P	318	-	-
ν_{as} N-H	3437	3427	3435
ν_{s} N-H	3322	3340	3345
δ NH_2	1550	1544	1548
ν_{s} P-N	848	863	848
ν_{as} P-N	725	718	723

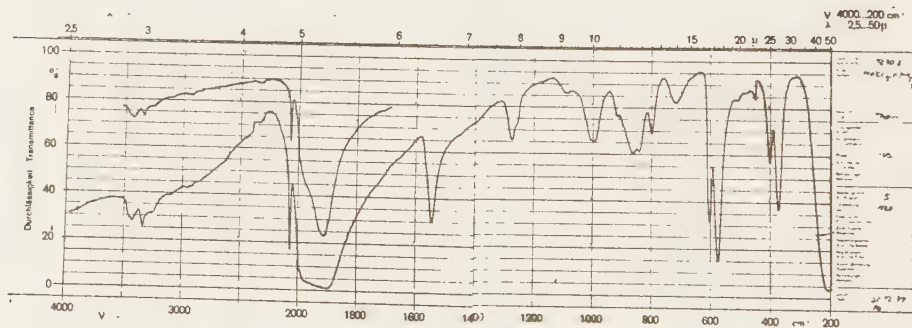
a) alle Banden wurden in KBr gemessen.

R-Spektren von 1a-c, aufgenommen in KBr

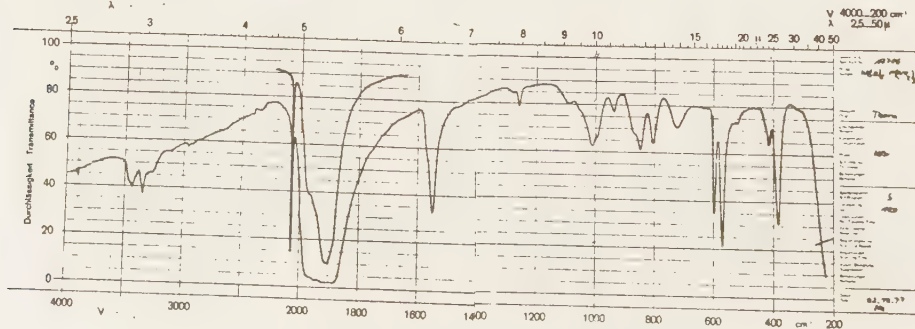
$\text{CO}_5\text{CrP}(\text{NH}_2)_3$ 1a



$\text{CO}_5\text{MoP}(\text{NH}_2)_3$ 1b



$\text{CO}_5\text{WP}(\text{NH}_2)_3$ 1c



B 1.3.3 Massenspektroskopische Untersuchungen

Die Massenspektren von 1a-c wurden bei Raumtemperatur, Direktteinlaß und 70 eV aufgenommen. Die gemessenen Isotopenmuster für M^+ stimmen mit den berechneten überein. Die Spektren zeigen ein ähnliches Fragmentierungsverhalten aller drei Verbindungen. Der sukzessive CO-Abbau ist - wie üblich⁽⁵²⁾ - gut zu beobachten. Ein bevorzugter Schritt (hohe Intensität) ist die Abspaltung von NH_3 , wobei der Rest mit dem Metall die positive Ladung übernimmt. Auch das Fragment MPN^+ tritt mit beachtlicher Intensität auf. Die Bruchstücke $MP(NH_2)_2^+$ und $MPNH^+$ werden zwar beobachtet, ihre relativen Intensitäten liegen jedoch unter 1%.

Während bei 1a und 1b CO^+ als Basispeak auftritt, ist es bei 1c $MP(NH_2)_3^+$. Zur besseren Vergleichsmöglichkeit wurde in der folgenden Tabelle jedoch bei allen drei Verbindungen $MP(NH_2)_3^+$ als Basispeak gewählt, da nicht auszuschließen ist, daß CO auch aus $M(CO)_6$ (als Zersetzungsprodukt) stammt (s. Tab.5).

Tab. 5 Die Massenspektren von la= (Intensität in %)

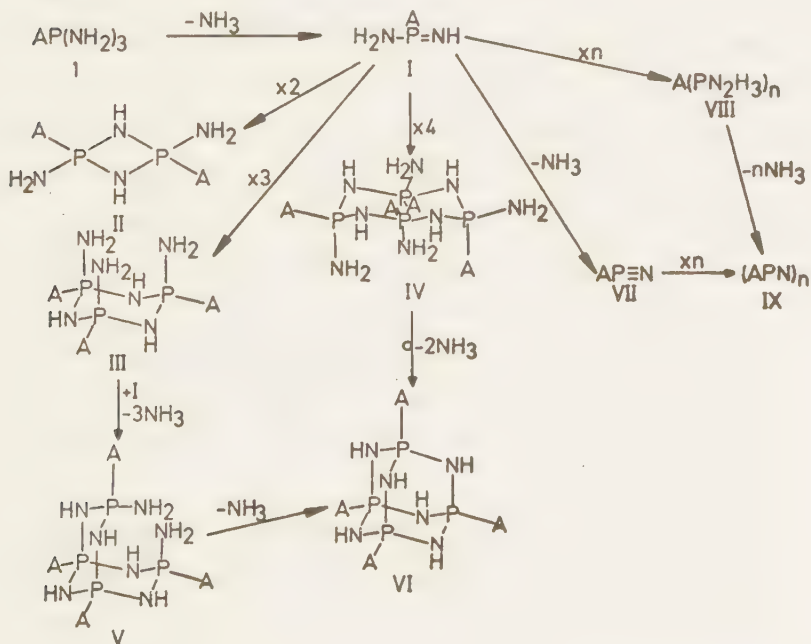
Ion	M =	Cr	Mo	W
$(\text{CO})_5\text{MP}(\text{NH}_2)_3^+$		18	4	44
$(\text{CO})_4\text{MP}(\text{NH}_2)_3^+$		3	2	16
$(\text{CO})_3\text{MP}(\text{NH}_2)_3^+$		8	8	16
$(\text{CO})_2\text{MP}(\text{NH}_2)_3^+$		13	14	25
$(\text{CO})\text{MP}(\text{NH}_2)_3^+$		36	15	20
$\text{MP}(\text{NH}_2)_3^+$		100	100	100
$(\text{CO})_5\text{MP}(\text{NH}(\text{NH}_2))^+$		23	18	2
$\text{MP}(\text{NH})(\text{NH}_2)^+$		57	60	41
MPN^+		21	26	16
M^+		17	17	3
CO^+		126	220	16

B 2 Phosphazane mit Adamantanstruktur

B 2.1 Allgemeines

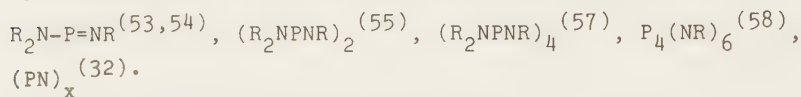
Da sich die Verbindungen $\text{la}=\text{c}$ bei Raumtemperatur langsam unter Ammoniakabspaltung zersetzen und über dem Schmelzpunkt unter Gasentwicklung wiedererstarren, wurde versucht, Thermolyseprodukte zu isolieren.

Betrachtet man die bisher bekannten, substituierten Phosphor(III)-Stickstoffverbindungen, lässt sich folgendes, hypothetisches Reaktionsschema mit möglichen Thermolyseprodukten aufstellen (A bezeichnet hier den $(\text{CO})_5\text{M}$ -Rest):

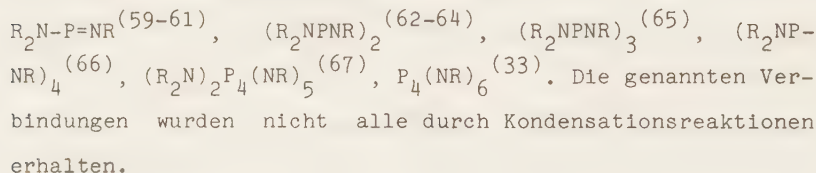


(Von den möglichen Konfigurationsisomeren wurde jeweils nur eines gezeichnet).

Von den folgenden Phosphor(III)-Stickstoff-Verbindungen sind Metallkomplexe der substituierten Derivate ($R = \text{Alkyl, Silyl}$) bekannt:



Die freien, jedoch ebenfalls substituierten Liganden sind von folgenden Verbindungen beschrieben:



Dabei ist eine gewisse Abhängigkeit der Produkte von der Größe der Substituenten festzustellen:

a) H als Substituent

Umsetzung von PCl_3 mit NH_3 führt ohne isolierbare Zwischenstufe zu $(PN_2H_3)_n$ und ammoniakärmeren Polymeren (vgl. Abschn. B 1.1). Die Ammonolyse von $Ni(PF_3)_4$ ergibt ebenfalls Polymere⁽³²⁾.

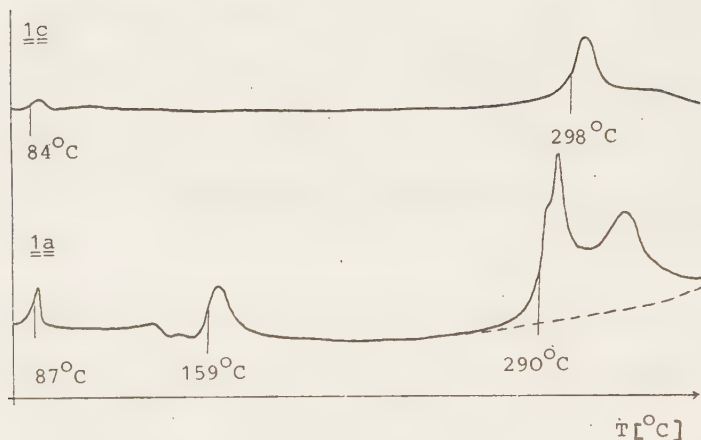
b) Amine mit großen Substituenten, wie $-SiMe_3$, reagieren mit Aminophosphor(III)-halogeniden zu den Vierringsystemen $[P(NR)(NR_2)]_2^{(56)}$.

- c) Sind die Substituenten am Stickstoff kleinere Gruppen (Me, Et), gelangt man bei der Reaktion von Aminophosphor-(III)-halogeniden mit den entsprechenden Aminen zu Achtringssystemen $[P(NR)(NR_2)]_4$ ⁽⁶⁶⁾, die Umsetzung von Methylamin mit Phosphortrichlorid ergibt die adamantanartige Verbindung $P_4(NMe)_6$ ⁽³³⁾.
- d) Die Reaktion von Heptamethyldisilazan mit Phosphortrihalogenid führt zu dem Sechsringsystem $(XPNMe)_3$ (X = Halogen)⁽⁶⁵⁾.

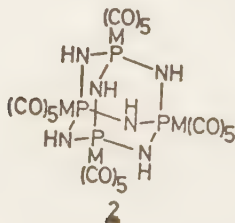
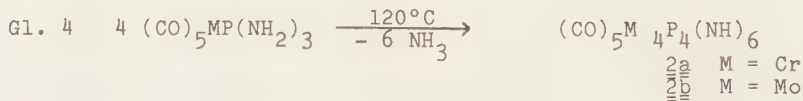
B 2.2 Darstellung

Da entsprechende H-substituierte Verbindungen nicht bekannt sind, wurde untersucht, zu welchen Produkten die Thermolyse der Trisaminophosphankomplexe führt. Um den geeigneten Temperaturbereich festzulegen, wurde zunächst eine differentialkalorimetrische (DSC) Messung von 1a und 1c durchgeführt. Als Differential-Scanner-Kalorimeter stand ein Perkin Elmer DSC 2 zur Verfügung. Die beiden Kurven sind auf Seite 18 abgebildet. Sie zeigen Energieaufnahme bei 87°C, 159°C und 290°C für 1a und 84°C und 298°C für 1c.

DSC-Kurve von 1a und 1c



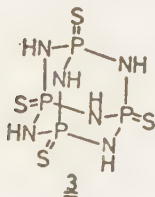
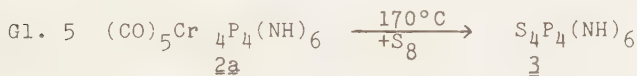
1a und 1b wurden nun bei Temperaturen zwischen 100°C und 120°C thermolysiert. Aus dem Produktgemisch konnte anfangs nur die adamantanähnliche Verbindung 2 isoliert werden, die auch das Hauptprodukt darstellt (s. Gl. 4).



Die Struktur der Verbindungen ergibt sich aus der Einfachheit der IR- und ^{31}P -NMR-Spektren, sowie aus Analyse und Massenspektrum.

Versuche, das freie $\text{P}_4(\text{NH})_6$ durch Verdrängung vom $\text{M}(\text{CO})_5$ -Rest gegen CO zu isolieren, schlugen fehl. Im Bereich von 100°C bis 160°C und 40 atm bis 65 atm CO-Druck kam es unter den milderen Bedingungen zu keiner Reaktion, bei den höheren Temperaturen zu Zersetzung. Von den Zersetzungsprodukten konnte lediglich $\text{Cr}(\text{CO})_6$ infrarotspektroskopisch identifiziert werden.

Versuche, den $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest oxidativ mit Schwefel zu ersetzen waren erfolgreich. Die Reaktion läuft erst bei 170°C mit genügenden Ausbeuten ab (s.Gl. 5):



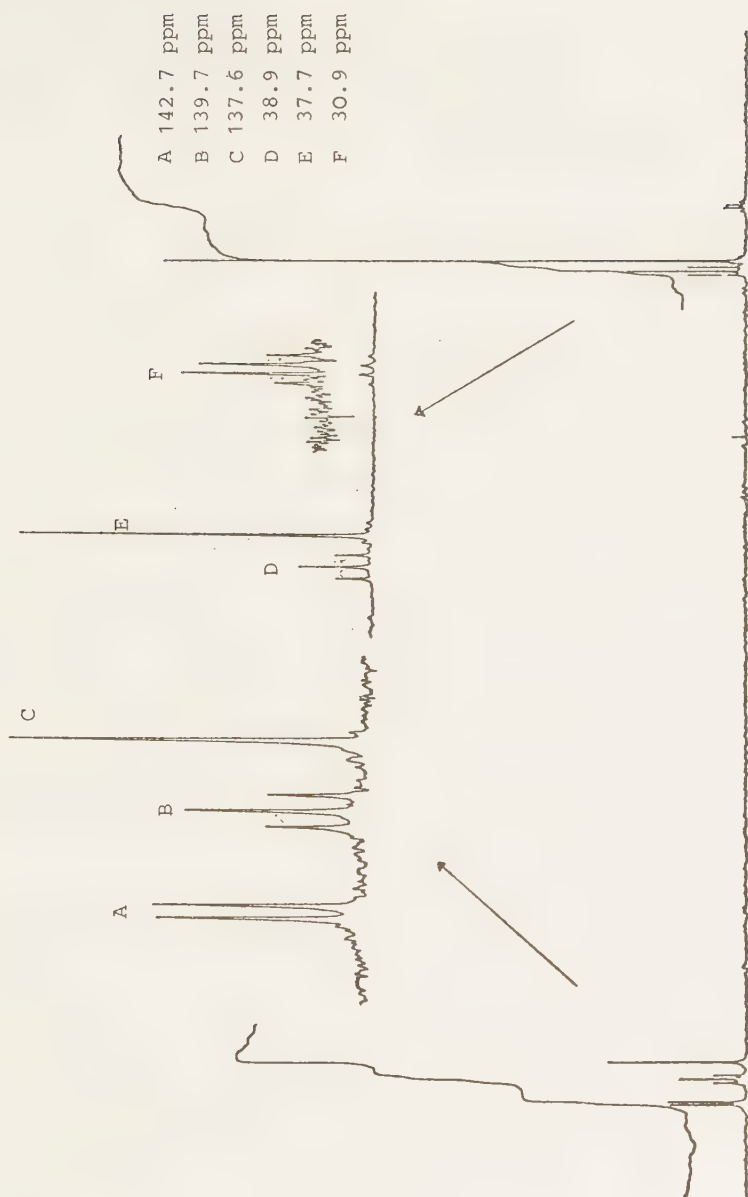
Die weiteren Reaktionsprodukte, wahrscheinlich Chromsulfide, wurden nicht isoliert.

Zwei Zwischenstufen der Reaktion, nämlich die erfolgte Substitution eines bzw. zweier Chrompentacarbonylreste durch Schwefel konnten ^{31}P -NMR-spektroskopisch beobachtet werden (s. Spektrum auf S.21)

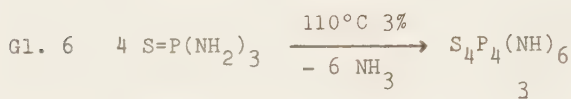
Dabei stammen das Dublett bei 142.7 ppm und das Quadruplett bei 30.9 ppm (beide mit $J_{\text{P-P}}$ 30 Hz) von dem Molekül, bei dem ein Metall durch Schwefel ersetzt ist, und die beiden Triplets bei 139.7 ppm und bei 38.9 ppm (beide mit $J_{\text{P-P}}$ 38 Hz) von der Spezies, bei der zwei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste durch Schwefel substituiert sind. Die beiden Singulets bei 137.6 ppm und bei 37.7 ppm sind die Signale der Verbindungen 2a bzw. 3. Die dritte Zwischenstufe, $\text{S}_3(\text{CO})_5\text{CrP}_4\text{N}_6\text{H}_6$, wurde bei keinem Versuch gefunden.

¹³C-NMR-Spektrum von einer Reaktionslösung der Umsetzung nach

Gl. 5 aufgenommen in THF



Verbindung 3 wurde noch auf einem anderen Weg dargestellt. Sie ist bei optimalen Bedingungen (Näheres s. Lit.⁽⁶⁸⁾) in geringer Ausbeute (2-3%) durch die Thermolyse von $S=P(NH_2)_3$ erhältlich (s.Gl. 6).



Während die thermische Kondensation von $O=P(NH_2)_3$ ausführlicher untersucht ist⁽⁶⁹⁾, finden sich in der Literatur nur spärliche Angaben über die entsprechenden Reaktionen von $S=P(NH_2)_3$ ^(70,71). Diese Substanz spaltet bei Temperaturen über $100^\circ C$ im Hochvakuum Ammoniak unter Ausbildung von P-NH-P-Brücken ab. Der Reaktionsverlauf wird als "undurchsichtig und kompliziert" beschrieben⁽⁷⁰⁾. Als Endprodukt erhält man bei $800^\circ C$ P_3N_5 . Obwohl die durch thermische Kondensation erhaltenen Produkte als lineare Oligomere und vernetzte Polymere beschrieben sind, erschien uns der Versuch, 3 durch Thermolyse von $S=P(NH_2)_3$ darzustellen, aus folgenden beiden Gründen aussichtsreich:

Erstens war nun die chemische Verschiebung von 3 bekannt.

Zweitens ergeben die spektroskopischen Methoden heute wesentlich detailliertere Informationen, so daß auch Nebenprodukte ^{31}P -NMR-spektroskopisch erfaßbar sind.

B 2.3 Spektroskopische Untersuchungen

B 2.3.1 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Die ^{31}P -NMR-Spektren von 2 und 3 zeigen ein Singulett, keine P-P- und keine P-N-H-Kopplung:^{a)}

<u>2a</u>	136.8 ppm
<u>2b</u>	111.4 ppm
<u>3</u>	37.7 ppm

Dies macht die Adamantanstruktur sehr wahrscheinlich, da bei der vorliegenden Analyse und dem Molekulargewicht (MS) nur für diese Struktur die magnetische Äquivalenz der vier Phosphoratome zu erwarten ist.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt jeweils ein Singulett:

<u>2a</u>	3.58 ppm (breit)
<u>2b</u>	5.14 ppm (breit)
<u>3</u>	7.79 ppm (scharf)

Das bei relativ tiefem Feld liegende ^1H -Resonanzsignal von 3 könnte darauf hinweisen, daß das Proton stärker sauren Charakter besitzt, als bei 2a und 2b. Diese Annahme wird jedoch nur noch durch die niedrige $\nu_{\text{N-H}}$ -Frequenz im IR-Spektrum (s. Tab. 6, S.27) gestützt. Die Acidität wurde nicht bestimmt.

a) Der entsprechende W-Komplex wurde nicht isoliert. Die chemische Verschiebung seiner ^{31}P -Resonanz beträgt 81.2 ppm.

B 2.3.2 IR-spektroskopische Untersuchungen^{a)}

Bei der Untersuchung eines so vielatomigen Moleküls, das sich zwanglos in verschiedene Bauteile gliedern läßt (Teile zwischen denen eine Schwingungskopplung unwahrscheinlich ist), geht man zweckmäßig so vor, daß man die Zahl der IR-aktiven Schwingungen der von einander weitgehend unabhängigen Gruppen einzeln berechnet. Das vorliegende Molekül betrachten wir als zusammengesetzt aus vier Metallpentacarbonylgruppen und dem Adamantangerüst $P_4(NH)_6$.

Der $M(CO)_5$ -Rest in $M(CO)_5L$ -Verbindungen hat meistens lokale C_{4v} -Symmetrie. Die irreduzible Darstellung der IR-aktiven Streckschwingungen ergibt $4 A_1 + E$, die der Deformationsschwingungen $2 A_1 + 5 E$. Davon sind im IR-Spektrum zwischen 4000 cm^{-1} und 400 cm^{-1} folgende zu beobachten: ν_{CO} ($2 A_1 + E$), ν_{M-C} ($2 A_1 + E$), δ_{M-C-O} ($A_1 + 2 E$). Die beiden letztgenannten Gruppen von Schwingungen sind oft nicht gut genug aufgelöst, um alle einzeln beobachten zu können.

Die $P_4(NH)_6$ -Gruppierung gehört je nach der Hybridisierung der Stickstoffatome (Fall a) sp^2 - oder Fall b) sp^3) verschiedenen Punktgruppen an.

a) Die IR-Spektren von 2a, 2b und 3 sind auf Seite 28 abgebildet.

Fall a) Das Gerüst gehört zur Punktgruppe T_d . Die Rechnung ergibt drei IR-aktive Streckschwingungen der Rasse F_2 und drei ebensolche Deformationsschwingungen.

Fall b) Hier gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder gehört das Gerüst der Punktgruppe C_3 an (b_1), oder es hat gar keine Symmetrie (b_2).

Fall b_1) Die Berechnung läßt 12 Streckschwingungen ($6 A_1 + 6 E$) und 16 Deformationsschwingungen ($8 A_1 + 8 E$) im IR-Spektrum erwarten.

Fall b_2) Hier sollten 42 Schwingungen zu beobachten sein.

Am Kalottenmodell sieht man, daß im Fall b_1 zwei Konfigurationsmöglichkeiten bestehen: drei Wasserstoffatome sind je zwei freien Elektronenpaaren benachbart, die anderen drei keinem, oder drei Paare von Wasserstoffatomen sind jeweils einem freien Elektronenpaar benachbart.

Zufällige Entartungen werden hier nicht berücksichtigt, da sie sich nur durch eine genaue Kraftkonstantenberechnung voraussagen lassen.

Da die Inversionsfrequenz am Stickstoff (um 10^{10} Hz) um Größenordnungen kleiner ist, als die IR-Frequenz (um 10^{15} Hz), lassen sich Inversionskonformere IR-spektroskopisch unterscheiden⁽⁷²⁾.

Nach all diesen Überlegungen erscheint es angebracht, nur für den Fall a) (sp^2 -Stickstoff) lediglich eine N-H-Streckschwingung zu erwarten, für b) zwei und mehr.

Alle $(AP-NB)_n$ -Heterocyclen (A, B = beliebige Substituenten, $n = 2, 3, 4$), von denen die Röntgenstruktur bekannt ist, haben planaren, d.h. sp^2 -hybridisierten Stickstoff⁽⁷³⁻⁷⁹⁾. Wenn nun auch die Kristallstrukturen von 2a, 2b und 3 noch ausstehen, ist doch anzunehmen, daß auch bei ihnen die Stickstoffatome planar sind. Die IR-Spektren, zumindest von 2a stehen damit auch in guter Übereinstimmung.

Daß bei 3 eine breite und bei 2b zwei N-H-Streckschwingungen zu beobachten sind, kann zwei Gründe haben:

- a) Die beiden Verbindungen besitzen nicht T_d -, sondern C_3 -Symmetrie.
- b) Da die Spektren in festem Zustand gemessen wurden, sind auch sogenannte "Packungseffekte" nicht auszuschließen. Unter diesen Effekten versteht man eine Verzerrung des Moleküls (die zu einer Symmetrierniedrigung führen kann) im festen Zustand. Ob sie rein mechanischen Ursprungs ist, oder auf Grund elektronischer Effekte (z.B. H-Brücken) auftritt, kann hier nicht entschieden werden.

Die Messung des NH-Bereiches in Lösung (THF) brachte auch keinen Aufschluß. Bei 2b wird die NH-Bande etwas breiter (Halbhöhenbreite 20 cm^{-1}), sodaß nicht zwischen einer

Schwingung und zwei Schwingungen entschieden werden kann. 3, dessen Protonen ja auch nach den Ergebnissen des $^1\text{H-NMR}$ - (Tiefeldshift) und IR-Spektrums (Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen) acider sind, als die von 2a und 2b, zeigt, in THF-Lösung eine sehr breite NH-Bande (Halbhöhenbreite 440 cm^{-1}). Die Frage nach der Herkunft der zwei $\nu_{\text{N-H}}$ -Banden bleibt somit unbeantwortet.

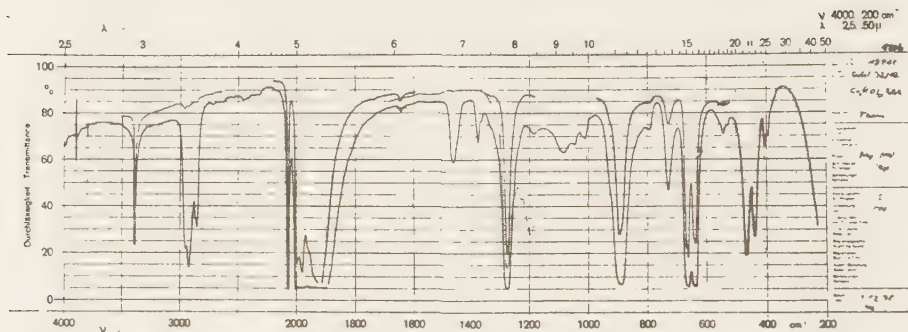
Tab. 6 Die IR-Banden von 2a, 2b und 3^{a)}

Zuordnung		<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>3</u>
ν CO	Al(2)	2070	2078	-
	Al(1)	1990	-	-
$\nu_{^{13}\text{CO}}$	E	1962	1962	-
	E	1922	-	-
$\delta_{\text{M-C-O}}$		662	598	-
		639	571	-
$\nu_{\text{M-C}}$		466	430	-
		438	398	-
		405	370	-
		395	-	-
$\nu_{\text{N-H}}$		3386	3390	3124
		-	3370	-
$\nu_{\text{s P-N}}$		1274	1263	1280
$\nu_{\text{as P-N}}$		892	890	914
$\delta_{\text{P-N}}$		729	722	686
$\nu_{\text{P-S}}$		-	-	623

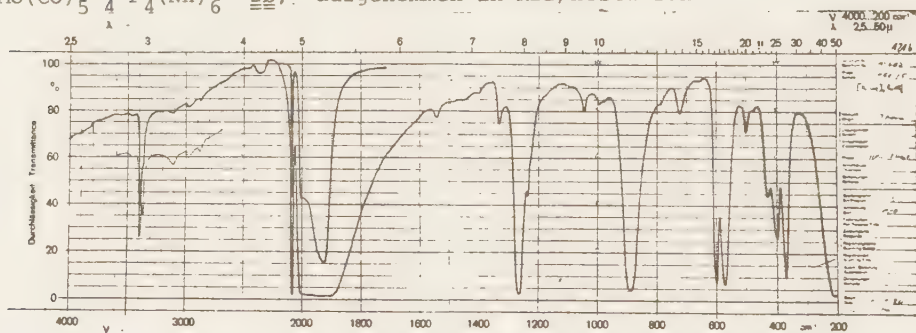
a) Die C-O-Streckschwingungen wurden in THF gemessen, alle anderen Banden in KBr, Hostaflon, Nujol.

IR-Spektren von 2a, 2b und 3

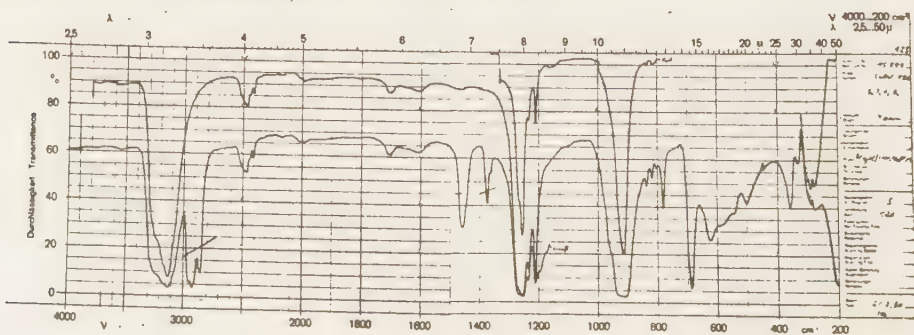
$\text{Cr}(\text{CO})_5 \text{P}_4(\text{NH})_6$ 2a, aufgenommen in Nujol/Hostaflon



$\text{Mo}(\text{CO})_5 \text{P}_4(\text{NH})_6$ 2b, aufgenommen in KBr/Hostaflon



$\text{S}_4\text{P}_4(\text{NH})_6$ 3, aufgenommen in Nujol/Hostaflon



B 2.3.3 Massenspektroskopische Untersuchungen^{a)}

Das Massenspektrum von 2a zeigt je nach Aufnahmezeit verschiedenes Abbauverhalten, da sich die Verbindung während der Aufnahme zersetzt (je länger die Zeit, desto kleiner das Verhältnis $M^+/\text{Cr}(\text{CO})_6^+$). Wie schon vorher bei Sublimationsversuchen festgestellt worden war, ist $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ein Zersetzungsprodukt von 2a.

In jedem Fall war M^+ zu beobachten (sein Muster stimmt mit dem berechneten überein), sowie der sukzessive Verlust von 20 CO-Gruppen. Die weitere Bruchstückbildung konnte nicht interpretiert werden.

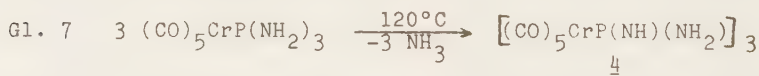
Auch das Massenspektrum von 3 konnte nicht erklärt werden. Das Isotopenmuster von M^+ stimmt mit dem berechneten überein.

a) Die Massenspektren von 2a und 3 wurden mit einem Varian MAT 311 A aufgenommen (Direkteinlaß, 70 eV, 10^{-7} Torr, 260°C bzw 110°C). Ich möchte an dieser Stelle Herrn Dr.F.R.Kreißl und Herrn Kampa, Technische Universität Garching, für die Aufnahme der Spektren herzlich danken!

B 3 Ein Cyclotriphosphazan-Komplex

B 3.1 Allgemeines

Die Thermolyse von 1a führt noch zu einem zweiten Hauptprodukt, dessen Existenz erst relativ spät erkannt wurde. Die meisten Lösungen der Thermolyseprodukte enthielten so viel paramagnetische Substanzen (wahrscheinlich Chromspezies), daß im ^{31}P -Spektrum neben dem deutlichen Singulett von 2a nur noch breite, unstrukturierte Signale zu erkennen waren. Bei einem Ansatz waren diese Signale jedoch scharf genug, um ein Dublett und ein Triplett mit ungefähr gleicher Kopplungskonstante festzustellen. Daraufhin wurde mit Erfolg versucht, die dazugehörige Verbindung zu isolieren. Es handelt sich um einen Sechsring (S.Gl. 7):

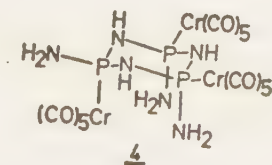


Cyclotriphosphazane sind, wie schon auf Seite 17 beschrieben, mögliche Reaktionsprodukte der Umsetzung von Silazanen mit Phosphortrihalogeniden⁽⁶⁵⁾.

Das Cyclotriphosphazangerüst $(\text{PN})_3$ könnte in der Sessel- oder Wannenform vorliegen. Die sterische Wechselwirkung der Substituenten und/oder freier Elektronenpaare läßt erwarten, daß die Sesselform thermodynamisch stabiler ist. Alle bisher untersuchten Cyclotriphosphazane liegen auch in der Sesselform vor⁽⁷⁹⁾.

IR-spektroskopische Untersuchungen ermöglichen keine Aussage über die Struktur, da beide Formen C_s -Symmetrie besitzen und gleich viele Banden erwarten lassen.

In Kürze erscheint ein Artikel, der sich ausführlich mit dem Zusammenhang von ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten und Struktur dieser Verbindungsklasse beschäftigt⁽⁷⁹⁾. Die darin vorgestellten Ergebnisse ermöglichen im Vergleich mit den spektroskopischen Daten von 4 die Voraussage seiner Struktur, wenngleich eine röntgenographische Bestimmung nicht vorliegt, da es bisher nicht gelungen ist, brauchbare Kristalle zu züchten:



Es ist möglich, daß bei der Thermolyse von 1a zuerst zwei Cyclotriphenylphosphazankomplexe entstehen:

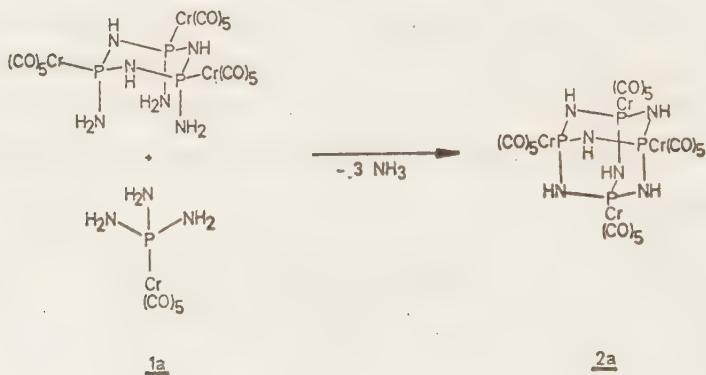
- a) alle drei NH_2 -Gruppen stehen axial (die äquatoriale Anordnung der relativ großen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste ist sterisch am günstigsten).
- b) zwei NH_2 -Gruppen nehmen eine axiale Position ein, die dritte ein äquatoriale.

Konformationen mit zwei oder drei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Resten in axialer Stellung wären, wie das Kalottenmodell zeigt, nur bei star-

ker Spannung des Sechsringgerüstes möglich. Wir lassen sie daher außer Betracht.

Im Fall a) könnte das Phosphazan mit einem weiteren Molekül 1a zu 2a reagieren, was im Fall b) nicht durch eine einfache Kondensationsreaktion möglich wäre (s.Gl. 8).

Gl. 8



Diese Vorstellung erklärt zwanglos, warum im Reaktionsgemisch das Konformere a) nicht gefunden wurde, obwohl es thermodynamisch günstiger als 4 sein sollte.

B 3.2 Spektroskopische Untersuchungen

B 3.2.1 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Das ³¹P-NMR-Spektrum von 4 zeigt ein Dublett bei tieferem und ein Triplett bei höherem Feld im Verhältnis 2:1 (in

THF): a)

127.6 ppm (d) 120.8 ppm (t) J_{P-P} 32.2 Hz

Wären alle drei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen äquatorial angeordnet, und damit die Phosphoratome isochron, dann wäre im ^{31}P -NMR-Spektrum nur ein Singulett zu beobachten. Bei den bisher untersuchten, aminosubstituierten Cyclotriphosphazanen liegt das ^{31}P -NMR-Signal der axial substituierten Phosphoratome stets bei tieferem Feld, als das der mit äquatorial stehender Gruppe, wobei die Verschiebungsdifferenz der beiden Signale zwischen 3.0 ppm und 5.3 ppm liegt⁽⁷⁹⁾. Die für 4 vorgeschlagene Struktur stünde damit im Einklang.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei breite Signale im Verhältnis 1:2 bei 4.09 ppm und 4.39 ppm (in d^8 -THF). Die Protonen der axialen NH_2 -Gruppen lassen sich also im ^1H -NMR-Spektrum von denen der äquatorialen nicht unterscheiden.

a) Die entsprechenden Komplexe des Molybdän und Wolfram wurden nicht isoliert. Ihre Existenz liegt jedoch auf Grund der Ähnlichkeit der ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen der Thermolyse von 1b und 1c nahe. Die chemischen Verschiebungen deren ^{31}P -Resonanzen liegen bei:

Mo-Komplex 104.3 ppm (d) 97.2 ppm (t) J_{P-P} = 26 Hz

W-Komplex 73.8 ppm (d) 68.4 ppm (t) J_{P-P} = 30 Hz

B 3.2.2 IR-spektroskopische Untersuchungen^{a)}

Das IR-Spektrum von 4a ähnelt dem von 2a erstaunlich in der Lage der intensivsten Banden. Einige von ihnen sind allerdings aufgespalten oder haben Schultern.

Das $P_3N_6H_9$ -Gerüst gehört im Fall der vorgeschlagenen Struktur zur Punktgruppe C_s . Die Berechnung läßt 18 Streck- und 30 Deformationsschwingungen erwarten. Zufällige Entartungen wurden dabei nicht erfaßt. Einige der beobachteten Banden können zugeordnet werden (s.Tab. 7):

Tab. 7 IR-Banden von 4 [cm^{-1}] ^{b)}

ν_{CO}	A_1 (2)	2070 ^{c)} / 2063 ^{d)}	δ_{MCO}	668	ν_{M-C}	462
	A_1 (1)	1980		645		415
	E	1947				392
$\nu_{as}N-H$	3470, 3450,		ν_sNH	3390, 3355	δ_{NH_2}	1548

Weitere Banden: 1286, 950, 890, 833, 734, 540, 518

a) Das IR-Spektrum von 4 ist auf Seite 35 abgebildet.

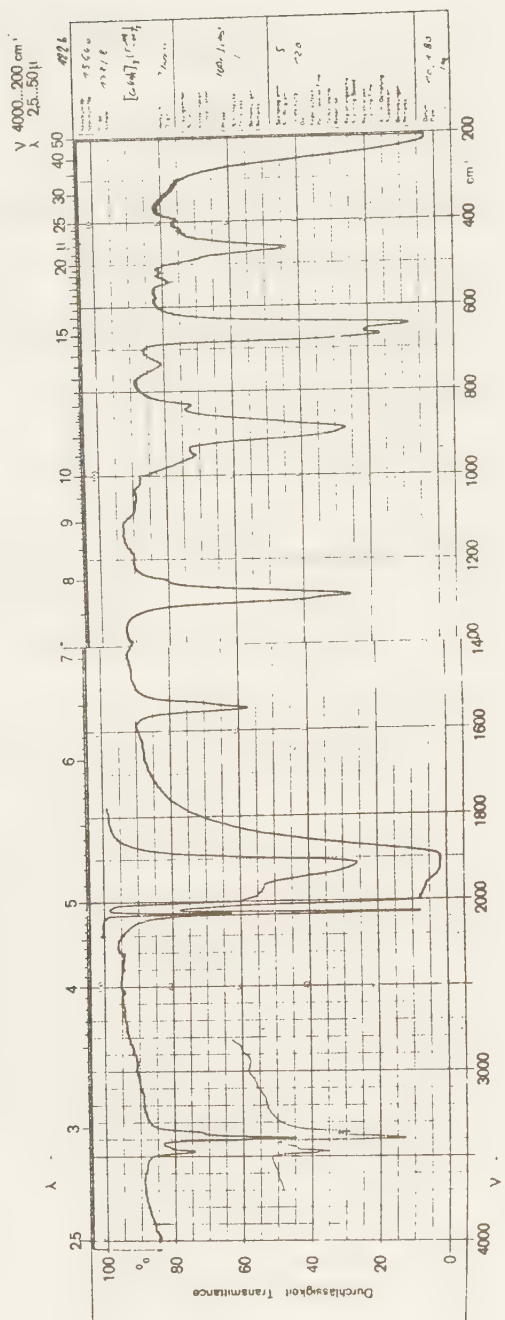
b) Die CO-Streckschwingungen wurden in THF gemessen, die restlichen Banden in KBr/Hostaflon.

c) axiale $Cr(CO)_5$ -Gruppe

d) äquatoriale $Cr(CO)_5$ -Gruppen.

IR-Spektrum von 4

$[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3\text{P}_3(\text{NH})_3(\text{NH}_2)_3$ 4, aufgenommen in KBr/Hostaflon

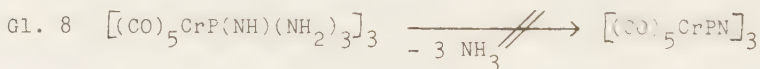


B 3.2.3 Massenspektroskopische Untersuchungen^{a)}

Das gemessene Isotopenmuster von M^+ stimmt mit dem berechneten überein. Der sukzessive Abbau aller 15 CO-Gruppen ist zu beobachten. Die weitere Bruchstückbildung konnte, von einigen Ausnahmen abgesehen, nicht interpretiert werden. $Cr(CO)_6$ tritt als Zersetzungsprodukt auf. Die Bildung von $(PN)_3$ mit oder ohne Metallcarbonylrest tritt als wichtiges Abbauprodukt nicht auf (s. auch Abschn. B 3.3).

B 3.3 Versuche zur Thermolyse von 4a

Die Verbindung 4a beginnt ab $120^\circ C$ langsam Ammoniak abzuspalten. Es wurde nun im Bereich zwischen $110^\circ C$ und $170^\circ C$ versucht, durch Thermolyse zu dem komplexstabilisierten trimeren Phosphor(III)-nitrid zu gelangen (s. Gl. 8):



Es ist nach den Arbeiten von P.L.Timms⁽²⁴⁻²⁶⁾ anzunehmen, daß das trimere Phosphor(III)-nitrid stabiler, als das monomere ist, jedoch weitaus weniger, als das polymere. In der vorliegenden Arbeit gelang die Darstellung des komplexstabilisierten Moleküls nicht. Als Reaktionsprodukt konnten lediglich $Cr(CO)_6$ und NH_3 charakterisiert werden. Es wäre also notwendig, eine schonendere Methode, Ammoniak abzuspalten, zu finden.

a) Siehe Fußnote auf Seite 29

B 4 Hydrazinophosphankomplexe

B 4.1 Allgemeines

Die Umsetzung von Phosphortrihalogeniden mit Hydrazinen ist wenig untersucht^{a)}.

In dem System $\text{PCl}_3/\text{HMeN-NMe}_2$ sind folgende beide, offenkettige Verbindungen bekannt: $\text{Cl}_2\text{PNMe-NMe}_2$ und $\text{ClP(NMe-NMe}_2)_2$ ⁽⁸⁶⁾, nicht jedoch das entsprechende Trishydrazinophosphan.

Die Reaktion von $\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ führt selbst in siedendem Toluol nur zum Monosubstitutionsprodukt $\text{Cl}_2\text{PN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ ⁽⁸⁸⁾.

Die Reaktion von PCl_3 mit $\text{H}_2\text{N-NMe}_2$ führt zu einem öligen Produkt, das sich bei der Vakuumdestillation zersetzt. Die Autoren nehmen $\text{P(NH-NMe}_2)_3$ als Reaktionsprodukt an, belegen dies jedoch mit keinerlei physikalischen Daten⁽⁸⁰⁾. Nach den Ergebnissen einer späteren Arbeit⁽⁸¹⁾ handelt es sich bei der Verbindung nicht um das Trishydrazinophosphan, sondern um das adamantanartig gebaute $\text{P}_4(\text{N-NMe}_2)_6$. In der letztge-

a) Ein Übersichtsartikel über Verbindungen mit dem Strukturelement P-N-N findet sich in Synthesis⁽⁸⁷⁾.

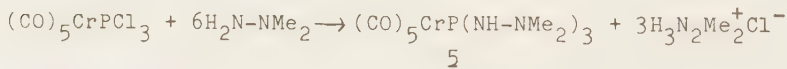
nannten Arbeit werden noch zwei weitere Spezies aus dem System $\text{PCl}_3/\text{H}_2\text{N-NMe}_2$ beschrieben: $\text{Cl}_3\text{P}_3(\text{N-NMe}_2)_3$ und $\text{Cl}_5\text{P}_3(\text{N-NMe}_2)_2$, die beide nur massenspektroskopisch nachgewiesen wurden und als ziemlich instabil bezeichnet werden.

Die Umsetzung von PCl_3 mit HMeN-NMeH führt zu der Verbindung $\text{Cl}_2\text{P-NMe-NMe-PCl}_2$ ⁽⁸²⁾. Ob auf diesem Weg die Darstellung des $\text{P}(\text{MeN-NMe})_3$ möglich ist wurde leider nicht untersucht. Zu diesem Bicyclus gelangt man auch durch die Umaminierung von $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ mit HMeN-NMeH ^(83,84); die analoge Reaktion mit $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ergibt eine explosive Verbindung, deren Zusammensetzung und Struktur nicht geklärt werden konnten ⁽⁸⁵⁾.

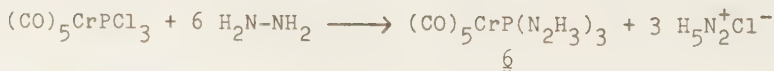
B 4.2 Darstellung

Da die Ammonolyse von $(\text{CO})_5\text{CrPCl}_3$ in glatter Reaktion zu komplexstabilisiertem Trisaminophosphan geführt hatte, wurde versucht, analog zu Trishydrazinophosphankomplexen zu gelangen. Die Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{CrPCl}_3$ mit $\text{H}_2\text{N-NMe}_2$ und $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ergab die gewünschten Produkte (s.Gl. 9 und 10):

Gl. 9



Gl. 10



Die Reaktion von $(\text{CO})_5\text{CrP}\text{Cl}_3$ mit einem Überschuß an HMeN-NMeH führte zu einem Gemisch mit zwei Hauptprodukten, deren ^{31}P -NMR-Signale bei 140.8 ppm und 172.3 ppm liegen. Aus dieser Umsetzung wurden keine Substanzen isoliert oder charakterisiert. Von der Lage der ^{31}P -NMR-Signale her wäre es möglich, daß es sich bei den Hauptprodukten um den Bicycluskomplex $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NMe-NMe})_3\text{PCr}(\text{CO})_5$ und den gesuchten Komplex $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{NMe-NMeH})_3$ handelt.

B 4.3 Spektroskopische Untersuchungen

B 4.3.1 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{31}P -NMR-Resonanzen sind in Tab. 8 zusammengefaßt:

Tab. 8^{a)} Die chemische Verschiebung der ^1H - und ^{31}P -NMR-Resonanzen von 5 und 6

Nr.	$\delta ^1\text{H}$		$\delta ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
<u>5</u>	2.46	3.44(d) 6:1 ($J_{\text{P-H}}$ 13 Hz)	139.4
<u>6</u>		4.40	146.1

a) 5 wurde in Cyclohexan, 6 in THF vermessen.

Es ist anmerkwürdig, daß bei 5 im Gegensatz zu den Trisamino- und dem Trishydrazinophosphankomplexen (1a=c,6), sowie den Komplexen des Sechsrings (4a) und des adamantanoiden Phosphazans (2a, 2b) eine P-N-H-Kopplung auftritt.

B 4.3.2 IR-spektroskopische Untersuchungen^{a)}

Die IR-Spektren der beiden Verbindungen (s.Tab. 9, S. 41)) zeigten nur isofern etwas Unerwartetes, als bei 5 im Bereich der CO-Streckschwingungen fünf Banden zu beobachten sind. In diesem Fall ist die lokale C_{4v} -Symmetrie des Metallpenta-carbonylrestes aufgehoben. Diese Erscheinung wurde jedoch auch bei anderen $(CO)_5ML$ -Komplexen beobachtet⁽⁸⁹⁾.

B 4.3.3 Massenspektroskopische Untersuchungen

Von Verbindung 6 konnte kein Massenspektrum erhalten werden, da sie nicht flüchtig ist, während von 5 bei Raumtemperatur, Direkteinlaß, 70 eV ein Spektrum aufgenommen wurde. Das gemessene Isotopenmuster des Molekülpeaks stimmt mit dem berechneten überein.

a) Die IR-Spektren von 5 und 6 sind auf Seite 42 abgebildet.

Tab. 9 Die Lage der IR-Banden der Verbindungen 5 und 6^{a)}

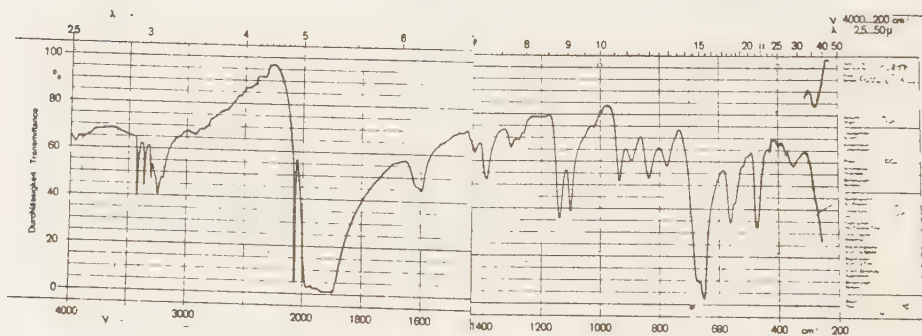
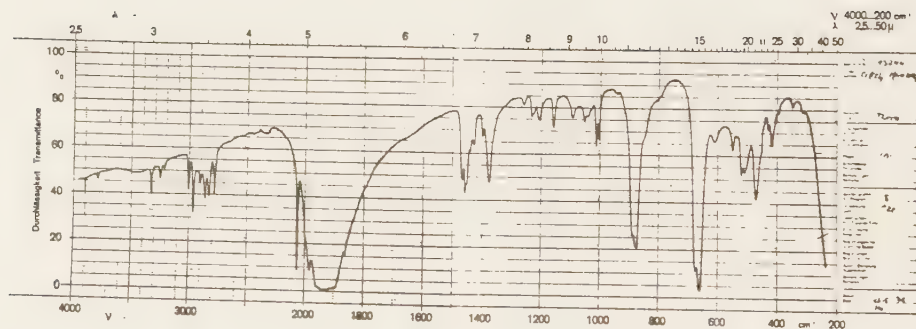
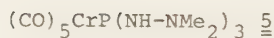
	<u>5</u>	<u>6</u>	
ν_{CO}	2065	2061 ($A_1(2)$)	
	1983	1975 ($A_1(1)$)	
	1949	1934 (E)	
	1935		
	1930		
δ_{MCO}	675	667	
	660	650	
$\nu_{\text{M-C}}$	470	472	
	430		
	418		
$\nu_{\text{M-P}}$	312	275	
$\nu_{\text{N-H}}$	3325	3422	
	3253	3362	3343 ^{b)}
	3218	3305	3293 ^{b)}
		3223	
		3200	
δ_{NH_2}		1596	
δ_{NNR}	1159	1138	
		1102	

Zusätzlich bei 5 folgende C-H-Streckschwingungen: 3002, 2962, 2904, 2860, 2825, 2780 und CH-Deformationsschwingungen: 1468, 1458, 1452, 1400, 1375.

a) ν_{CO} bei 5 in Cyclohexan, bei 6 in THF, der Rest in KBr

b) in THF

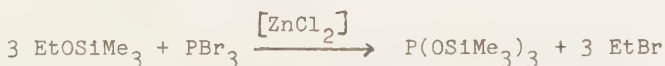
IR-Spektren von 5 und 6, aufgenommen in KBr



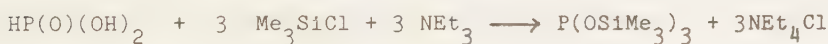
B 5 Hydroxyphosphankomplexe

B 5.1 Allgemeines

Wie schon in der Einleitung beschrieben, steht die phosphorige Säure im Gleichgewicht mit der Phosphonsäure (s.Gl. 1, S. 1). Zur Darstellung des komplexstabilisierten Tris(hydroxy)phosphans bestehen mehrere Möglichkeiten. Versuche, $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{OH})_3$ durch Hydrolyse von $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{OSiMe}_3)_3$ zu synthetisieren, scheiterten schon an der Schwierigkeit, den Ausgangskomplex darzustellen⁽⁹⁰⁾. Die von Voronkov⁽⁹¹⁾ beschriebene Synthese des Phosphorigsäuretristrimethylsilyl-esters



war in wiederholten Versuchen nicht reproduzierbar. Die von N.F.Orlov beschriebene Darstellungsmethode⁽⁹²⁾



wurde nicht untersucht. Die Synthese des Ausgangskomplexes durch Ligandenreaktion



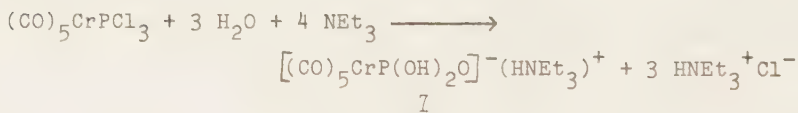
verlief nicht mit genügend hohen Ausbeuten⁽⁹³⁾. Die thermische Umsetzung von $\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$ mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (dem am leichtesten direkt zu substituierenden VIB-Metallhexacarbonyl) führte unter CO-Abspaltung zu nicht identifizierten Zersetzungsprodukten.



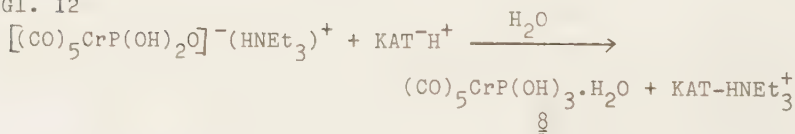
B 5.2 Darstellung

Da sich die Ammonolyse und die Hydrazinolyse von $(\text{CO})_5\text{MPCl}_3$ als günstige Reaktionswege zur Synthese der Amino- und Hydrazinophosphankomplexe erwiesen hatten, versuchten wir durch Hydrolyse der Phosphortrichloridkomplexe Tris(hydroxy)phosphankomplexe darzustellen. Unter Basenzusatz führt sie in der Tat in befriedigenden Ausbeuten zu einem Ammoniumsalz, das sich durch sauren Kationenaustausch in das Hydrat der gesuchten Verbindung überführen läßt⁽⁹³⁾ (s. Gl. 11 und 12):

Gl. 11



Gl. 12



Die Hydrolyse von $(\text{CO})_5\text{MPCl}_3$ (M = Cr, Mo, W) ohne Basenzusatz führt zwar auch zu den gewünschten Verbindungen, jedoch bereitet deren Isolierung dann erhebliche Schwierigkeiten.

8 ist eine dreibasige Säure mit folgenden pK_s -Werten: $pK_{s1} = 3.8$, $pK_{s2} = 9.1$, $pK_{s3} = 12$. Sie ist somit eine schwächere Säure als Orthophosphorsäure.

B 5.3 Spektroskopische Untersuchungen

B 5.3.1 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen^{a)}

Daß Verbindung 8 als komplexstabilisiertes Trishydroxyphosphan und nicht als Komplex des O-koordinierenden Phosphanoxids, $O=P(H)(OH)_2$, vorliegt, wird durch die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen gestützt:

- I) es wird keine P-H-Kopplung ($^1J_{P-H}$) beobachtet;
- II) zum Vergleich wurde $(CO)_5CrO=P(H)(OH)_2$ dargestellt;
- III) die chemische Verschiebung der ^{31}P -Resonanz.

Ad II) Zum Vergleich wurde versucht, $(CO)_5CrO=P(H)(OH)_2$ durch Umsetzung von $Cr(CO)_5THF$ mit $O=P(H)(OH)_2$ darzu-

a) $(CO)_5MP(OH)_3$ ($M = Mo, W$) wurden durch Hydrolyse der entsprechenden PCl_3 -Komplexe in THF erhalten, jedoch nicht isoliert. Ihre ^{31}P -NMR-Werte wurden zu Vergleichszwecken gemessen. Deren chemische Verschiebung beträgt:

$(CO)_5MoP(OH)_3$ 136 ppm

$(CO)_5WP(OH)_3$ 112 ppm

stellen. Der Komplex ist nur in Lösung stabil, seine Isolierung gelang nicht. Dennoch ist seine Existenz sehr wahrscheinlich, wenn man die P-H-Kopplungskonstanten des Komplexes und der freien Phosphonsäure in THF-Lösung vergleicht:

	Konzentration [M/l]	J_{P-H}
Komplex	0.08	673 Hz
HP(O)(OH) ₂	0.1	532 Hz

Die Kopplungskonstante der freien Säure wird mit abnehmender Konzentration⁽⁹⁴⁾ und zunehmendem pH-Wert der Lösung kleiner⁽⁹⁵⁾. Sie beträgt z.B. in Wasser bei einer Konzentration von 0.1 M 670 Hz bei 0.75 M 669 Hz⁽⁹⁴⁾. Die Beanspruchung freier Elektronenpaare des Sauerstoffs, z.B. durch Protonen, führt zu einem Ansteigen der Kopplungskonstante⁽⁹⁶⁾. Diese Beanspruchung erfolgt ja im Fall der Koordination über ein Sauerstoffatom. Der J_{P-H} -Wert von 673 Hz wird in H₂O/H₂SO₄ erst in praktisch reiner Schwefelsäure (99% H₂SO₄) erreicht⁽⁹⁶⁾.

Ad III) Die chemische Verschiebung der ³¹P-Resonanz

	<u>I</u>	<u>8</u>	(CO) ₅ CrO=P(H)(OH) ₂
$\delta^{31}P\{^1H\}$	133	156	6.8

Die chemischen Verschiebungen von 7 und 8 liegen in einem für Komplexe der Art $(\text{Co})_5\text{CrP}(\text{OR})_3$ üblichen⁽³⁶⁾ Bereich, während die des O-koordinierenden Phosphanoxids typisch für Sauerstoffsäuren des vierfach koordinierten Phosphors ist⁽³⁷⁾ (freie $\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$ zeigt ^{31}P -Resonanz in der Gegend um 5 ppm⁽⁹⁴⁾, freie Trisalkoxyphosphane $\text{P}(\text{OR})_3$ in der Größenordnung von 140 ppm⁽³⁶⁾).

B 5.3.2 IR-spektroskopische Untersuchungen^{a)}

Das Fehlen einer P-H-Streckschwingung (um 2400 cm^{-1}) spricht ebenfalls für die vorgeschlagene und gegen die alternative Struktur.

Die IR-Banden von 7 und 8 sind in Tab. 10 auf Seite 48 aufgeführt.

Massenspektroskopische Untersuchungen konnten nicht vorgenommen werden, da sich beide Verbindungen vor Erreichen der Flüchtigkeit unter $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bildung zersetzten (ab 75°C).

a) Die IR-Spektren von 7 und 8 sind auf Seite 49 abgebildet.

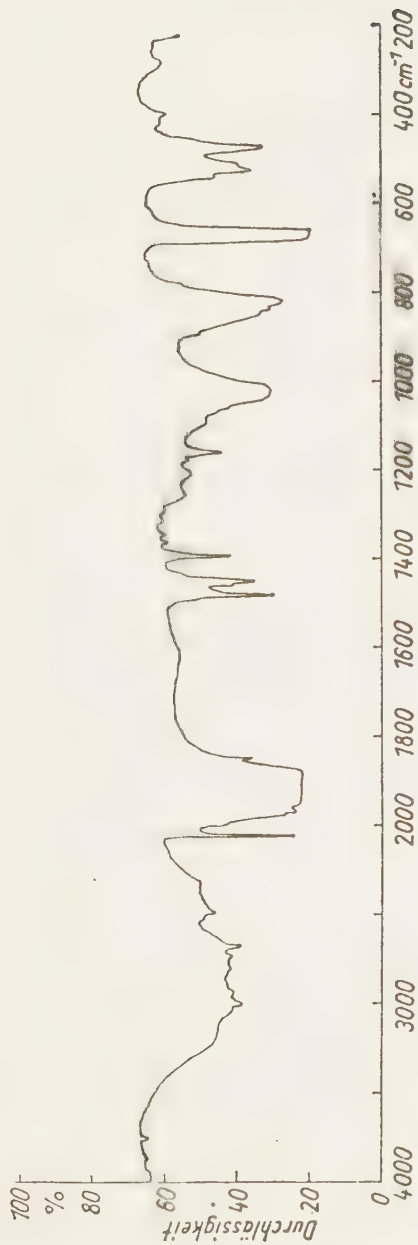
Tab. 10 IR-Banden von 7 und 8 [cm⁻¹] a)

	<u>7</u>	<u>8</u>
$\nu_{\text{CO}} A_1(2)$	2052	2072
$A_1(1)$	-	1990
E	1923	1942
δ_{MCO}	677	677
	662	647
$\nu_{\text{M-C}}$	472	505
	396	468
		395
$\nu_{\text{M-P}}$	290	-
$\delta_{\text{H-O-H}}$	-	1612
$\nu_{\text{P-O}}$	848	898
	818	852
ν_{OH}	2730	3624
	2672	3523
		3420
		3180
ν_{CH}	2999	
	2940	
δ_{OH}	1481	
	1450	
	1388	

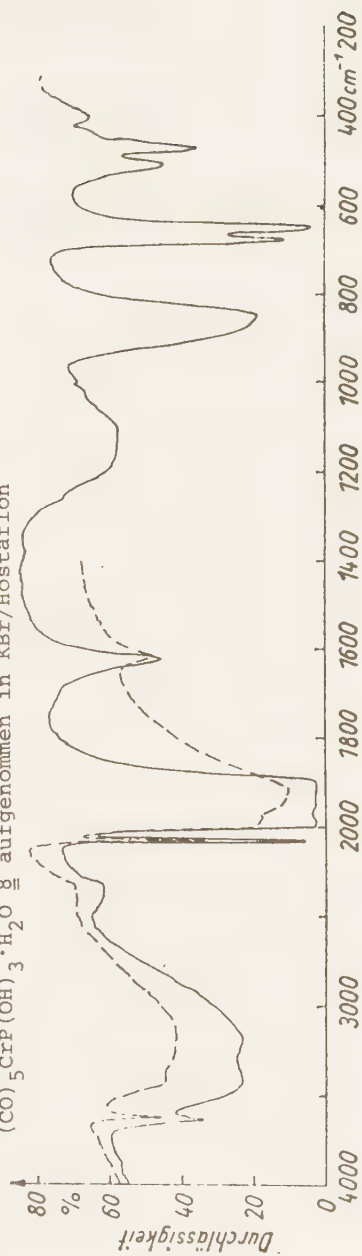
a) Die CO-Streckschwingungen wurden in CH₂Cl₂, die restlichen Banden in KBr gemessen.

Spektren von 7 und 8

$(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{OH})_3 \cdot \text{NEt}_3$ 7 aufgenommen in KBr



$(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 8 aufgenommen in KBr/Hostaflon



C EXPERIMENTELLER TEIL

C 1 Versuchsbedingungen und Meßinstrumente

Die Versuche wurden prinzipiell unter trockenem Stickstoff und in nach üblichen Methoden gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Reaktionsgefäße wurden Schlenkapparaturen verwendet.

Für die Aufnahme der Spektren wurden folgende Geräte benutzt:

IR-Spektren Perkin Elmer 325

NMR-Spektren Varian A 60, HA 100, Bruker WP 200

Massenspektren Atlas CH 7

Die Analysen wurden angefertigt vom Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie, dem des Instituts für Organische Chemie der Universität München, sowie dem Mikroanalytischen Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn. Halogenbestimmungen wurden an einem Hillerkus Titrigraphen SBR 2c argentometrisch vorgenommen. Stickstoffgehalte wurden zum Teil auch nach Kjeldahl bestimmt.

Analysenwerte, theoretische Isotopenmuster sowie die prozentualen Anteile bei Überlagerung mehrerer Bruchstücke in Massenspektren wurden mit Programmen berechnet, die Herr Dipl.-Phys. F. Bachmann aufstellte.

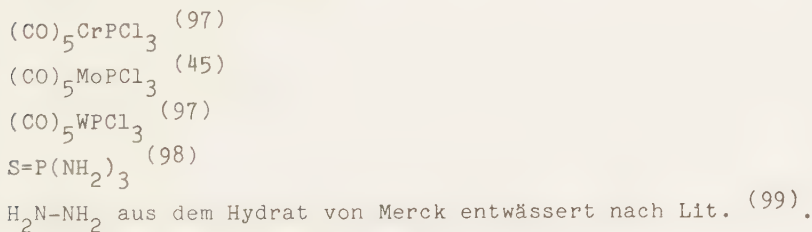
Für UV-Bestrahlungen wurde eine Quecksilber-Hochdrucklampe TQ 150 der Fa. Hanau verwendet.

C 2 Ausgangsverbindungen

Folgende Substanzen wurden über den Handel bezogen:

$M(CO)_6$	(M = Cr, Mo, W) Pressure Chemical Company Pittsburgh, USA und Fluka AG
PCl_3	Merck-Schuchardt
$HP(O)(OH)_2$	Fluka AG
NH_3	BASF Ludwigshafen
H_2N-NMe_2	Fa. Roth

Die restlichen Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:



Die drei Phosphortrichloridkomplexe sind auch nach Sublimation noch mit Metallhexacarbonyl verunreinigt. Sie wurden in diesem Zustand für die Reaktionen verwendet. Die Mengenangaben in den Versuchsvorschriften sind auf die reine Substanz

bezogen.

Die folgenden ungefähren Prozentangaben an Metallhexacarbonylanteil sind durch Chloridanalyse ermittelt (sie variieren von Ansatz zu Ansatz um $\pm$ 5%)

$(\text{CO})_5\text{CrPCl}_3$ 25% $\text{Cr}(\text{CO})_6$

$(\text{CO})_5\text{MoPCl}_3$ 15% $\text{Mo}(\text{CO})_6$

$(\text{CO})_5\text{WPCl}_3$ 25% $\text{W}(\text{CO})_6$

C 3 Neue Verbindungen

Pentacarbonyl-trisaminophosphan-chrom(0), 1a

Auf 6.38 g $(\text{CO})_5\text{CrPCl}_3$ (19.3 mMol) werden bei -78°C 100 ml flüssiges NH_3 kondensiert. Unter Rühren läßt man über Nacht auftauen und überschüssiges NH_3 durch einen Hg-Blubberer entweichen. Der feste, gelbliche Rückstand wird in 50 ml THF aufgenommen, und die Lösung von ungelöstem NH_4Cl über eine G-3-Fritte abfiltriert. Mit kleinen Portionen THF wird bis zum Abfließen eines klaren Filtrates gewaschen. Von den vereinigten Filtraten wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, und aus dem Rückstand überschüssiges $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit insgesamt 100 ml Pentan eluiert. Nach dem Trocknen blieben 5.49 g Rohprodukt übrig, das noch 0.6 % Cl^- enthält. Mit 125 ml Cyclohexan wird das saubere Produkt eluiert. Nach Einengen auf 5 ml liegt eine Suspension vor, aus der 2.73 g (10 mMol,

52%) 1a abfiltriert wurden.



Ber. Gef.

C 22.15 22.27

H 2.23 2.36

N 15.50 15.14

P 11.43 11.59

Cr 19.8 18.9

Schmp. 89-93°C, Wiederverfestigung ab 95°C

Anmerkungen:

Die gelbe, mikrokristalline Substanz ist mäßig empfindlich gegen Luftsauerstoff und -feuchtigkeit. Sie zersetzt sich bei Raumtemperatur innerhalb von Wochen unter NH_3 -Entwicklung. Die mäßige Ausbeute ist teilweise auf Bildung von 2a und 3 zurückzuführen. Eluiert man mit siedendem THF zersetzt sich die Verbindung unter Schwarzfärbung.

1a ist löslich in THF, DMF, wenig löslich in Cyclohexan, Toluol, CH_2Cl_2 und unlöslich in Pentan.

Pentacarbonyl-trisaminophosphan-molybdän(0), 1b

Darstellung analog zu 1a,

Eingesetzt 2.8 g $(\text{CO})_5\text{MoPCl}_3$ (7.5 mmol), Ausbeute 0.6 g 1b (25%).

$C_5H_6MoN_3O_5P$ (315.03)

Ber. Gef.

C 19.06 19.99

H 1.92 2.10

N 13.34 13.00

Schmp. 77-79°C, Wiederverfestigung ab ca. 90°C

Anmerkungen:

Für die hellbeige Substanz gilt dasselbe wie für 1a. Die schlechte Ausbeute ist zusätzlich auf die thermische Empfindlichkeit des Ausgangskomplexes zurückzuführen.

Pentacarbonyl-trisaminophosphan-wolfram(O), 1c

Darstellung analog zu 1a,

Eingesetzt: 5.4 g $(CO)_5WPCl_3$ (15.8 mmol), Ausbeute 5.4 g $(CO)_5WP(NH_2)_3$ (85 %)

$C_5H_6N_3O_5PW$ (402.94)

Ber. Gef.

C 14.90 15.09

H 1.50 1.69

N 10.43 10.37

Schmp. 84-88°C, Wiederverfestigung ab 88°C.

Anmerkungen:

Für die zitronengelbe Substanz gilt dasselbe wie für 1a.

1,3,5,7-Tetraphospha-2,4,6,8,9,10-hexaaza-tricyclo-
[3,3,1,1^{3,7}]-decan-1,3,5,7-tetrakis(pentacarbonyl)-chrom(0),

2a

Auf 19.10 g $(\text{CO})_5\text{CrPCL}_3$ (58.0 mmol) werden bei -78°C 100 ml flüssiges NH_3 kondensiert. Unter Rühren läßt man über Nacht auftauen und überschüssiges NH_3 durch einen Hg-Blubberer entweichen. Der feste gelbliche Rückstand wird in eine Umlauffritte gegeben und unter vermindertem Druck mit 50 ml THF unter Rückfluß eluiert (Bad 30°C , 95 Torr, 7 h). Der weiße Rückstand auf der Fritte besteht aus NH_4Cl . Von dem Eluat wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, und der gelbe Rückstand 9 h bei 38°C , 10^{-3} Torr getrocknet. Dabei sublimieren $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und nicht umgesetztes $(\text{CO})_5\text{CrPCL}_3$ in die Falle. Der Sublimationsrückstand wird nun zerkleinert, mit 40 ml Petroläther (Sdp. $117\text{--}120^\circ\text{C}$) aufgeschlämmt und zum Rückfluß erhitzt (Bad 130°C , 96 h). Nach dem Abkühlen setzt man 30 ml Pentan zu, kratzt den braunrosa Belag von der Kolbenwand herunter und filtriert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird zweimal mit je 60 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das feste Reaktionsgemisch wird mit 50 ml THF gerührt, und die schwarzgrüne Lösung abfiltriert. Diese wird aufgehoben, um 4 daraus zu isolieren (s.S. 60). Der Rückstand wird mit 20 ml THF gerührt, abfiltriert, und das Filtrat verworfen. Nach dem Trocknen erhält man 6.02 g (6.1 mmol, 42 %) Substanz, die ca. 6 % Verunreinigungen mit ^{31}P -NMR-Signalen bei 167.4 und 134.9 ppm enthält. Bei weite-

rem Auswaschen mit THF lassen sich die Verunreinigungen entfernen, allerdings sinkt dann die Ausbeute auf 4 %.

$C_{20}H_6Cr_4N_6O_{20}P_4$ (982.18)

Ber. Gef.^{a)}

C 24.46 24.53

H 0.62 0.89

N 8.56 8.46

Cr 21.18 20.10

P 12.61 11.98

Zers.Pkt. 305°C

Anmerkungen:

Die gelbe, mikrokristalline Substanz ist an der Luft über Tage stabil, löslich in THF, CH_3CN , unlöslich in Pentan, Cyclohexan, Toluol.

1,3,5,7-Tetraphospha-2,4,6,8,9,10-hexaaza-tricyclo-
[3,3,1,1^{3,7}]-decan-1,3,5,7-tetrakis(pentacarbonyl)-
molbdän(O), 2b

Auf 17.9 g $(CO)_5MoPCl_3$ (48 mMol) werden bei -78°C 50 ml NH_3 kondensiert. Unter Rühren läßt man über Nacht auftauen und

a) Die Analyse bezieht sich auf die zu 6 % verunreinigte Substanz.

überschüssiges NH_3 entweichen. Das feste Reaktionsgemisch wird mit 80 ml THF gerührt, die rote Lösung abfiltriert, und der Rückstand (8.34 g NH_4Cl) verworfen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, die Substanz im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet, und dabei ein Teil des $\text{Mo}(\text{CO})_6$ absublimiert. Der braune feste Rückstand wird in 50 ml Petroläther (Sdp. 117-120°C) aufgeschlämmt, die Suspension 80 h unter Rückfluß erhitzt (Bad 130°C). Der Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit je 25 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die braune Substanz wird mit 60 ml THF gerührt, zwei Tage bei 2°C im Kühlschrank aufbewahrt, der ausgefallene Niederschlag bei dieser Temperatur abfiltriert und getrocknet. Das restliche $\text{Mo}(\text{CO})_6$ wird innerhalb von 8 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum absublimiert. Man erhält 2.81 g (2.4 mmol, 20%) 2b mit einer kleinen Verunreinigung, die zu einem ^{31}P -NMR-Signal bei 97.3 ppm führt.

$\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Mo}_4\text{N}_6\text{O}_{20}\text{P}_4$ (1157.95)

	Ber.	Gef.
--	------	------

C	20.75	21.85
---	-------	-------

H	0.52	0.92
---	------	------

N	7.26	6.85
---	------	------

Zers.Pkt. ab 150°C

Anmerkungen:

Für die hellbeige Substanz gilt dasselbe wie für 2a.

1,3,5,7-Tetraphospha-2,4,6,8,9,10-hexaaza-tricyclo-
[3,3,1,1^{3,7}]decan-1,3,5,7-tetrasulfid, 3

A) Durch Schwefelung von 2a

3.07 g 2a (3.13 mMol) werden mit 5 g S₈ (150 mMol) 115 h auf 170°C (Bad-Temperatur) erhitzt. Hochsublimierter Schwefel wird täglich zweimal wieder in das Schlenkrohr hinabgestoßen. Nach dem Abkühlen wird die schwarze Reaktionsmischung mit 50 ml THF gerührt. Die dunkle Suspension wird zentrifugiert (Filtrieren führt zu keiner klaren Lösung). Die überstehende, gelbe Lösung wird abdekantiert, der schwarze Rückstand verworfen. Die Lösung wird auf zwei ml eingeeengt, unter Rühren mit 50 ml Pentan versetzt, und der hellbeige Niederschlag abgefrittet und getrocknet. Überschüssiger Schwefel wird bei 10⁻⁵ Torr, Bad 80°C innerhalb 24 h wegsublimiert. Die Ausbeute beträgt 360 mg (1.1 mMol, 34 %).

B) Durch Thermolyse von S=P(NH₂)₃

1.1 g S=P(NH₂)₃ (9.9 mMol) werden in 100 ml Diglyme gelöst und 5 d auf 110°C erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck und 80°C abdestilliert, das verbleibende rote Öl mit 1 ml THF aufgenommen und auf eine Chromatographiersäule aufgetragen (55 x 2 cm, Kieselgel 40, Merck, Korngröße 0.063 - 0.200 mm, aufgeschlämmt in THF). Die erste Fraktion wird abgenommen (bis die rötliche Farbzone fast das

Ende der Säule erreicht hat, 50 ml).

Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, und das zurückbleibende weiße Pulver getrocknet (10^{-5} Torr, 20°C , 1 d). Die Ausbeute beträgt 80 mg (0.2 mMol, 2 %). Die Substanz ist mit einer Spezies verunreinigt, die ein ^{31}P -NMR-Signal bei 46 ppm zeigt und auch durch mehrmaliges Chromatographieren nicht zu entfernen ist.

$\text{H}_6\text{N}_6\text{P}_4\text{S}_4$ (342.22)

	Ber.	Gef. ^{a)}
--	------	--------------------

C	0.00	0.70 (1.77)
---	------	--------------

H	1.77	1.75 (2.12)
---	------	--------------

N	24.56	23.21 (21.84)
---	-------	---------------

P	36.20	35.95 (35.05)
---	-------	---------------

S	37.47	37.31 (38.69)
---	-------	---------------

Zers.Pkt. über 400°C (bei Aufheizen mit $5^{\circ}/\text{min}$)

um 200°C (bei konstant gehaltener Temperatur
innerhalb von Tagen)

Anmerkungen:

Die weiße Substanz ist an Luft mehrere Tage stabil, unlöslich in Pentan, CCl_4 , löslich in THF.

a) Die Analyse (reine Substanz, nach Weg A) dargestellt) bereitet Schwierigkeiten, da 3 sich leicht elektrostatisch auflädt, sodaß das Einwiegen nicht genau durchgeführt werden kann. Die besten Werte sind angegeben, die schlechtesten in Klammern.

2,4,6-Trisamino-1,3,5-triaza-2,4,6-triphospha-cyclohexan-
2,4,6-tris(pentacarbonyl)chrom(0), 4

Von dem schwarzgrünen Filtrat, das bei der Darstellung von 2a aufgehoben wurde (s.S. 55), wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der schwarze, ölige Rückstand wird mit 50 ml Pentan gerührt, der dunkle Niederschlag abfiltriert, mit 15 ml Pentan gewaschen und getrocknet. Die dunkelgrüne Substanz wird mit 10 ml THF in einen Kolben gespült, zwei Tage in die Tiefkühltruhe (-30°C) gestellt und dann dort abfiltriert. Der Niederschlag wird dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1.98 g (2.6 mMol, 14 %). Die Substanz ist mit 3 % 2a verunreinigt.

$C_{15}H_9Cr_3N_6O_{15}P_3$ (762.18)

Ber. Gef.

C 23.64 23.51

H 1.19 1.36

N 11.03 10.47

Zers.Pkt. 210°C (bei Aufheizen mit 5°/min)

160°C (bei konstant gehaltener Temperatur

innerhalb von Stunden)

Anmerkungen:

Die gelbe Substanz zersetzt sich an Luft innerhalb eines Tages, sie ist unlöslich in Pentan, löslich in THF, CH_3CN .

Pentacarbonyl-tris(N,N-dimethyl-hydrazino)phosphan-
chrom(0), 5

Auf 2.35 g $(\text{CO})_5\text{CrPCL}_3$ (7.1 mMol) werden 60 ml wasserfreies $\text{H}_2\text{N-NMe}_2$ (47.5 g, 790 mMol) bei -78°C kondensiert. Unter Rühren läßt man die gelbe Suspension auftauen. Von dem braungrünen Reaktionsgemisch werden überschüssiges Hydrazin und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ im Vakuum abgezogen (Bad 30°C , 10^{-2} Torr, 8 h). Das verbleibende grüne Öl wird mit 200 ml Pentan gerührt, Unlösliches abzentrifugiert, und die grüne Lösung abdekantiert. Das Lösungsmittel wird bis auf 10 ml abgezogen, die Suspension stufenweise auf -78°C abgekühlt. Nach zwei Tagen wird der Niederschlag bei dieser Temperatur abfiltriert. Die Kristalle werden im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1.58 g (3.59 mMol, 55 %).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{CrN}_6\text{O}_5\text{P}$ (400.30)

	Ber.	Gef.
--	------	------

C	33.01	33.14
---	-------	-------

H	5.29	5.32
---	------	------

N	20.99	21.01
---	-------	-------

Schmp. $43.5-44.5^\circ\text{C}$

Anmerkungen:

Die gelbe Substanz ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Pentacarbonyl-tris(hydrazino)phosphan-chrom(0), 6

2.11 g $(\text{CO})_5\text{CrPCl}_3$ (6.4 mMol) werden in 20 ml THF gelöst, und unter Rühren bei -30°C zu einer Emulsion von 5 ml $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ (5 g, 156 mMol) in 200 ml THF getropft. Man läßt unter Rühren auftauen. Das Lösungsmittel und überschüssiges Hydrazin werden im Vakuum abgezogen. Der Rückstand getrocknet (Bad 30°C , 10^{-4} Torr, 2 h). Das gelbe Reaktionsgemisch wird mit 50 ml THF gerührt, zentrifugiert, und die überstehende Lösung abdekantiert. Das Lösungsmittel wird bis zur beginnenden Trübung abgezogen, die Suspension mit 5 ml Pentan versetzt, einen Tag bei -20°C aufbewahrt und bei dieser Temperatur filtriert. Der gelbe Niederschlag wird getrocknet (20°C , 10^{-2} Torr). Die Ausbeute beträgt 830 mg (2.63 mMol, 41 %). Die Substanz ist mit 1 % einer Spezies verunreinigt, die ein ^{31}P -NMR-Signal bei 147.3 ppm zeigt.

$\text{C}_5\text{H}_9\text{CrN}_6\text{O}_5\text{P}$ (316.13)

Ber. Gef.

C 19.00 19.56

H 2.87 3.04

N 26.58 26.35

Schmp. $114-116^\circ\text{C}$

Anmerkungen:

Die gelbe Substanz ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich, unlöslich in Pentan, Cyclohexan, löslich in THF.

Triäthylammonium-dihydroxyoxyphosphan-pentacarbonyl-
chromat(O), 7

2.96 g $(\text{CO})_5\text{CrPCl}_3$ (9.0 mMol) und 13 ml NEt_3 (9.5 g, 94 mMol) werden in 80 ml THF gelöst. Zu der Suspension gibt man 13 ml H_2O (13 g, 720 mMol). Es entsteht eine klare Lösung. Nach 24-stündigem Rühren läßt man das Reaktionsgemisch stehen und pipettiert die organische Phase ab. Die Lösung wird im Vakuum eingeeengt, bis nach dem anfangs weißen ein gelbgrüner Niederschlag auszufallen beginnt. Letzterer wird mit etwas THF wieder in Lösung gebracht, und das verbleibende, farblose NEt_3HCl abfiltriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel ganz abgezogen, das verbleibende gelbgrüne Pulver getrocknet (Bad 30°C , 10^{-2} Torr, 5 h). Die Ausbeute beträgt 2.53 g (6.74 mMol, 75 %). Das Produkt ist mit 0.3 % NEt_3HCl verunreinigt.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{CrNO}_8\text{P}$ (375.24)

Ber. Gef.

C 35.21 35.16

H 4.84 5.07

N 3.73 4.11

Cl 0.00 0.30

Schmp. $77-81^\circ\text{C}$

Anmerkungen:

Die gelbgrüne Substanz löst sich mit saurer Reaktion in Wasser, sie ist unlöslich in Pentan, Cyclohexan, löslich in THF, CH_2Cl_2 .

Pentacarbonyl-tris(hydroxy)phosphan-chrom(O)-1-Wasser, 8

840 mg 7 (2.2 mMol) werden in 150 ml H₂O gelöst, und die Lösung auf eine Kationenaustauschersäule aufgetragen (80 x 1.5 cm, Lewatit S 100, H-Form). Zum Eluieren dienen insgesamt 300 ml H₂O. Die zitronengelbe Lösung scheidet beim Eindampfen am Rotavapor gelbe Kristalle ab, die in 50 ml H₂O aufgenommen werden. Die durch Filtration geklärte Lösung wird im Vakuum auf 1 ml eingengt, die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und getrocknet (Bad 40°C, 10⁻² Torr). Die Ausbeute beträgt 530 mg (1.81 mMol, 70 %).

C₅H₅CrO₉P (292.06)

	Ber.	Gef.
C	20.56	20.79
H	1.73	1.64
Cr	17.8	17.8
P	10.61	12.53

Schmp. 70-71.5°C

Anmerkungen:

Die zitronengelbe Substanz ist löslich in THF, CH₂Cl₂, leicht löslich in H₂O (saure Reaktion), unlöslich in Pentan und Cyclohexan. Sie ist sauerstoffempfindlich.

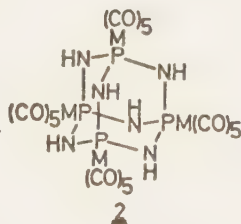
D ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Die Darstellung einiger komplexstabilisierter Phosphane, die in freiem Zustand unbekannt oder nicht beständig sind, gelang durch Ligandenreaktion an Phosphortrichlorid-pentacarbonyl-Komplexen der VIB-Übergangsmetalle (s.Gl. 13)

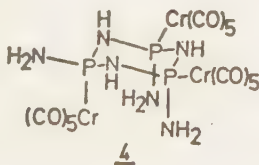


(M = Cr, Mo, W; A = NH₂, HN-NMe₂, HN-NH₂, OH)

Ebenfalls als Metallkomplex konnten das unsubstituierte, adamantanoide Phosphazan



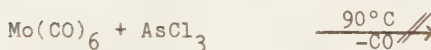
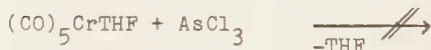
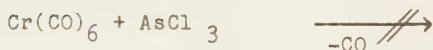
und P,P',P''-Trisamino-cyclotriphosphazan



synthetisiert werden. Aus ersterem wurde das entsprechende Phosphansulfid hergestellt, das auch direkt, durch Thermolyse des Trisaminophosphansulfids, zugänglich ist.

Die Verbindungen sind thermisch relativ stabil. Der Komplex $[(CO)_5Cr]_4P_4(NH)_6$ (2a) hat einen für Chrompentacarbonyl-Verbindungen ungewöhnlich hohen Zersetzungspunkt.

Der Versuch, die den dargestellten Phosphankomplexen entsprechenden Arsankomplex zu synthetisieren, scheiterte schon an der Schwierigkeit der Darstellung des Ausgangskomplexes $(CO)_5MAsCl_3$ ($M = Cr, Mo$). Da diese Verbindungen in der Literatur bisher noch nicht beschrieben sind, wurden folgende Reaktionswege zu ihrer Synthese untersucht (siehe auch Lit. (100)):



In allen Fällen wurden grüne bis schwarzbraune Öle als Reaktionsprodukt isoliert, aus denen durch Sublimation oder Umkristallisation keine reinen Produkte gewonnen werden konnten.

E

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 J.R.van Wazer, Phosphorous and its compounds, Vol.1, Interscience N.Y. 1958 p.365.
- 2 W.J.Bailey und R.B.Fox, J.Org.Chem. 28, 531 (1963).
- 3 J.E.Griffiths und A.B.Burg, J.Am.Chem.Soc. 82, 1507 (1960).
- 4 J.E.Griffiths und A.B.Burg, J.Am.Chem.Soc. 84, 3442 (1962).
- 5 K.A.Petrov, A.I.Gavrilova und K.P.Korotkova, J.Gen.Chem.USSR 32, 904 (1962).
- 6 A.Tarassoli, R.C.Haltiwanger und A.D.Norman, Inorg. Nucl.Chem.Lett. 16, 27 (1980).
- 7 P.Schutzenberger und C.Fontaine, Compt.rend. 70, 1415 (1870).
- 8 P.Schutzenberger und C.Fontaine, Bull.Soc.Chim. 17, 105 (1872).
- 9 P. Schutzenberger und C.Fontaine, Bull.Soc.Chim. 18, 493 (1872).
- 10 C.S.Kraihanzel und C.M.Bartish, J.Am.Chem.Soc. 94, 3572 (1972).
- 11 K.R.Dixon und A.D.Rattray, Can.J.Chem. 49, 3997 (1971).
- 12 F.Dos Remedios Pinto und P.J.Sadler, J.C.S.Chem.Comm. 1980, 13.
- 13 D.M.Roundhill, R.P.Sperline und W.B.Beaulieu, J.C.S.Chem.Comm. 1972, C2.
- 14 T.Kruck, M.Höfler, K.Bauer, P.Junkes und K.Glinka, Chem.Ber. 101, 3827 (1968).
- 15 C.S.Kraihanzel und C.M.Bartish, J.Organomet.Chem. 43, 343 (1972).
- 16 T.Kruck, M.Höfler, H.Jung und H.Blume, Chem.Ber. 107, 2145 (1974).
- 17 O.Stelzer, G.Johannsen und F.Unger, Chem.Ber. 108, 1259 (1975).
- 18 H.Maisch, Z.Naturf. 34 b, 784 (1979).

- 19 H.Rose, Pogg. Ann. 24, 109 (1832).
- 20 J.Liebig und F.Wöhler, Lieb. Ann. 11, 139 (1834).
- 21 H.B.V.Moureu und G.Wétroff, Compt.rend. 204, 436 (1937).
- 22 M.Becke-Goehring und J.Schulze, Chem.Ber. 91, 1188 (1958).
- 23 H.B.V.Moureu und G.Wétroff, Bull.Soc.Chim. 4, 1839 (1937).
- 24 A.Joannis, Compt.rend. 139, 364 (1904).
- 25 G.Kodama und R.W.Parry, J.Inorg.Nucl.Chem. 17, 125 (1961).
- 26 C.E.Nordmann, Acta Cryst. 13, 535 (1960).
- 27 E.Steger, Z.Elektrochem. 61, 1004 (1957).
- 28 E.Steger, Chem.Ber. 94, 266 (1961).
- 29 P.L.Timms, Angew.Chem. 87, 295 (1975).
- 30 R.M.Atkins und P.L.Timms, Spectrochim.Acta 33A, 853 (1977).
- 31 R.M.Atkins und P.L.Timms, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 14, 113 (1978).
- 32 F.Seel, K.Ballreich und R.Schmutzler, Chem.Ber. 94, 1173 (1961).
- 33 R.R.Holmes und J.A.Forstner, J.Am.Chem.Soc. 82, 5509 (1960).
- 34 D.H.Williams und I.Fleming, Spektr.Meth.z.Struktur-aufklärung, G.Thieme, Stuttgart 1975.
- 35 S.O.Grim, D.A.Wheatland und W.McFarlane, J.Am.Chem.Soc. 89, 5573 (1967).
- 36 R.Mathieu, M.Lenzi und R.Poilblanc, Inorg.Chem. 9, 2030 (1970).
- 37 V.Mark, C.H.Duncan, M.M.Crutchfield und J.R.van Wazer Topics in Phosphorous Chem. V, 227 (1967).
- 38 J.F.Nixon und A.Pidcock, Ann.Rev.NMR Spectr. 2, 345 (1969).
- 39 D.A.Adams, Metal-Ligand and rel.Vibr. p.99, E.Arnold Ltd. London 1967.

- 40 R.D.Bertrand, D.A.Allison und J.G.Verkaide, J.Am.Chem.
Soc. 92, 1 (1970).
- 41 G.Boxhorn, D.J.Stufkens und A.Oskam, Inorg.Chim.Acta
33, 215 (1979).
- 42 J.G.Verkaide, Coord.Chem.Rev. 9, 51 (1972/73).
- 43 F.A.Cotton, Inorg.Chem. 3, 702 (1964).
- 44 M.Bigorgne und J.Bernard, Rev.Chim.Miner. 3, 831
(1966).
- 45 D.J.Darensbourg und T.L.Brown, Inorg.Chem. 7, 959
(1968).
- 46 R.B.King und T.F.Korenowski, Inorg.Chem. 10, 1188
(1971).
- 47 B.Boxhorn und A.Oskam, Inorg.Chim.Acta 29, 243
(1978).
- 48 R.Poilblanc und M.Bigorgne, Bull.Soc.Chim. 29, 1301
(1962).
- 49 E.Steger, Z.anorg.allg.Chem. 310, 114 (1961).
- 50 A.Müller, H.G.Horn und O.Glemser, Z.anorg.allg.Chem.
348, 117 (1966).
- 51 A.Michaelis, Ann.Chem. 326, 151 (1903).
- 52 R.B.King, J.Am.Chem.Soc. 90, 1412 (1968).
- 53 S.Pohl, J.Organomet.Chem. 142, 185 (1977).
- 54 S.Pohl, J.Organomet.Chem. 142, 195 (1977).
- 55 W.Zeiß und Ch.Feldt, J.Organomet.Chem. 127, C 5
(1977).
- 56 W.Zeiß, Habilitationsschrift, Universität München
1979.
- 57 H.Tautz und A.Schmidpeter, in Vorbereitung 1980.
- 58 J.G.Riess und J.R.van Wazer, Bull.Soc.Chim. 1966, 1846.
- 59 O.J.Scherer und N.Kuhn, Angew.Chem. 86, 899 (1974).
- 60 O.J.Scherer und N.Kuhn, Chem.Ber. 107, 2123 (1974).
- 61 O.J.Scherer und N.Kuhn, J.Organomet.Chem. 82, C 3
(1974).
- 62 O.J.Scherer, Chem.Ber. 110, 3874 (1977).

- 63 E.Niecke, W.Flick und S.Pohl, Angew.Chem. 88, 306 (1976).
- 64 W.Zeiß, Angew.Chem. 88, 582 (1976).
- 65 W.Zeiß und K.Barlos, Z.Naturf. 34 b, 324 (1979).
- 66 W.Zeiß, W.Schwarz und H.Hess, Angew.Chem. 89, 423 (1977).
- 67 W.Zeiß und W.Endreß, Z.Naturf. 34 b, 678 (1979).
- 68 J.Meier, Fortgeschrittenenbericht, Universität München 1980.
- 69 R.Klement und H.Bär, Z.anorg.allg.Chem. 300, 221 (1959).
- 70 R.Klement und O.Koch, Chem.Ber. 87, 333 (1954).
- 71 L.Riesel, Z.Chem. 19, 161 (1979).
- 72 F.Imberlin, A.Lopez, R.Martino, A.Lattes und R.Mathis Spectrochim.Acta 35 A, 1033 (1979).
- 73 S.Pohl, Z.Naturf. 33 b, 256 (1979).
- 74 E.Niecke, W.Flick und S.Pohl, Angew.Chem. 88, 305 (1976).
- 75 W.Schwarz, H.Hess und W.Zeiß, Z.Naturf. 33 b, 723 (1978).
- 76 K.W.Muir und J.F.Nixon, J.C.S.Dalton 1971, 1405.
- 77 K.W.Muir, J.C.S.Dalton 1975, 259.
- 78 R.Keat, A.N.Keith, A.McPhee, K.W.Muir und D.G.Thompson, J.C.S.Chem.Comm. 1978, 373.
- 79 W.Zeiß, in Vorbereitung für Z.anorg.allg.Chem. 1981.
- 80 R.P.Nielsen und H.Sisler, Inorg.Chem. 2, 753 (1963).
- 81 D.B.Whigan, J.W.Gilje und A.E.Goya, Inorg.Chem. 9, 1279, (1970).
- 82 M.B.Havlicek und J.W.Gilje, Inorg.Chem. 11, 1624 (1972).
- 83 G.Henninger, H.Nöth und D.S.Payne, J.C.S.Chem.Comm. 1965, 327.
- 84 H.Nöth und R.Ullmann, Chem.Ber. 107, 1019 (1974).
- 85 R.Ullmann, Dissertation, Universität München 1974.

- 86 A.E.Goya, M.D.Rosario und J.W.Gilje, Inorg.Chem. 8,
725 (1969).
- 87 J.P.Majoral, Synthesis 1978 557.
- 88 G.Hübler, Dissertation, Universität München 1977.
- 89 K.H.Starzewski, Dissertation, Universität Frankfurt
1976.
- 90 W.Hofmann, Fortgeschrittenenbericht, Universität Mün-
chen 1976.
- 91 M.G.Voronkov und Y.J.Skorik, J.Gen.Chem.USSR 35, 105
(1965).
- 92 N.F.Orlov und E.V.Sudakova, J.Gen.Chem.USSR 39, 222
(1969).
- 93 H.Reith, Zulassungarbeit, Universität München 1978.
- 94 K.Moedritzer, Inorg.Chem. 6, 936 (1967).
- 95 T.E.Haas und H.D.Gilman, Inorg.Chem. 7, 2051 (1968).
- 96 K.Schumann, Dissertation, Universität München 1972.
- 97 W.Strohmeier und F.J.Müller, Chem.Ber. 102, 3608
(1969).
- 98 R.Klement, Inorg.Synth. VI, 108 (1960).
- 99 T.Kauffmann, H.Henkler, E.Rauch und K.Lötzsch, Chem.
Ber. 98, 917 (1965).
- 100 W.Klump, Fortgeschrittenenbericht, Universität Mün-
chen 1979.

F

LEBENS LAUF

Geboren am 12.7.1950 in Forchheim/Ofr als das dritte Kind der Eheleute Dr.Marianne Thorn, geb. Wünsch, und Dr.Karl Thorn.

Besuch der Volksschule in Forchheim von September 1956 bis Juli 1960.

Umzug nach München im September 1960. Hier Besuch des Maximiliansgymnasiums bis Juni 1969 (Abitur).

Studium der Chemie an der Universität München von Oktober 1969 bis Februar 1970.

Ableistung des Grundwehrdienstes von April 1970 bis September 1971. Während des Grundwehrdienstes beurlaubt für das zweite Semester von April bis Juli 1971.

Fortführung des Studiums ab Oktober 1971.

Mündliche Diplomprüfung im Februar 1976, anschließend Diplomarbeit bei Herrn Prof.Dr.H.Nöth bis Februar 1977.

Doktorarbeit von März 1977 bis April 1980. Seit Beginn der Doktorarbeit Verwalter einer Assistentenstelle.

